ĐÀO ĐÌNH THỨC

HÓA HỌC ĐẠI CƯƠNG

Tập II

TỪ LÝ THUYẾT ĐẾN ỨNG DỤNG





NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

GS. ĐÀO ĐÌNH THỨC

HOÁ HỌC ĐẠI CƯƠNG

TẬP II

TỪ LÝ THUYẾT ĐẾN ỨNG DỤNG

(In lần thứ 2)

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

MỤC LỤC

Trang

LỜI NÓI ĐẦU

• *Trong chương trình Hóa học cơ bản, Hóa Đại Cương là môn học truyền thống mà nội dung bao gồm những lí thuyết cơ sở của Hóa học, thực chất là lí thuyết cơ sở của Hóa lí, cần trang bị cho sinh viên ngay từ năm đầu, trước khi học các môn học khác. Hóa Đại cương được coi là nền móng của chuyên ngành Hóa.*

• *Vì trong thời gian nửa thế kỉ qua, Hóa học phát triển nhanh chóng cả về mặt lí thuyết lẫn phương pháp nghiên cứu nên nội dung giáo trình Hóa Đại Cương cũng được hiện đại hóa một cách thích ứng.*

• *Hóa Đại Cương gồm hai phần mà trong chương trình gọi là A_1 và A_2 áp dụng cho nhóm ngành II, hệ Đại học. Giáo trình A_1 đã được xuất bản năm 1997*[1]*. Tài liệu này là giáo trình A_2.*

• *Vì nội dung của giáo trình bao gồm những lí thuyết cơ sở của Hóa lí nên tài liệu này cùng với giáo trình A_1 có thể được sử dụng làm giáo trình Hóa lí cho các trường Cao đẳng và các trường Kĩ thuật có liên quan đến Hóa học.*

• *Vì Hóa Đại Cương bao gồm những lí thuyết cơ sở của Hóa học nên từ vài ba chục năm nay môn học này được chọn là "môn Cơ sở" trong các kì thi tuyển nghiên cứu sinh đi học nước ngoài, trong thời gian trước kia và trong các kì thi tuyển sinh hệ Cao học và hệ Nghiên cứu sinh hiện nay.*

• *Với tính chất là một giáo trình cơ sở nên giáo trình được biên soạn một cách ngắn gọn, các kiến thức được hệ thống hóa một cách chặt chẽ, tiếp theo sau mỗi định luật, mỗi công thức đều có*

---

(1) Giáo trình A_1 đã được tái bản lần thứ ba năm 1999

phần ứng dụng cụ thể giúp độc giả nắm chắc được ý nghĩa của các định luật và biết cách vận dụng các định luật đó vào các bài toán thực tế. Cuối mỗi chương có các bài tập cùng các đáp số.

- *Hi vọng rằng tài liệu này có thể được sử dụng làm tài liệu tự học, tự đào tạo cho sinh viên và các cán bộ Hóa học mà trước kia chưa có điều kiện học tập môn học này một cách có hệ thống.*

- *Việc biên soạn tài liệu này chắc chắn còn có nhiều thiếu sót, rất mong được sự góp ý xây dựng của các độc giả.*

Tác giả

I. CÁC KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN

• Các chương đầu của tài liệu đề cập đến các nguyên lí cơ sở của nhiệt động lực học và ứng dụng của các nguyên lí đó trong hóa học. Lĩnh vực lí thuyết này được gọi là **nhiệt động lực hóa học**.

• Trên cơ sở của các nguyên lí nhiệt động lực học (gọi tắt là nhiệt động học hay nhiệt động) nhiệt động hóa học nghiên cứu các hiệu ứng năng lượng, các trạng thái và các điều kiện cân bằng của các hệ hóa học cũng như khả năng và chiều diễn biến của các quá trình hóa học.

• Trong chương này ta làm quen với một số khải niệm cơ sở của nhiệt động hóa học, các tính chất của các chất khí, thường phải xét đến trong các chương tiếp theo.

1. TÍNH CHẤT CỦA CÁC CHẤT KHÍ

1.1. THUYẾT ĐỘNG HỌC VỀ CÁC CHẤT KHÍ

• Thuyết động học về các chất khí dựa trên những định luật cơ sở sau đây:

– Các phân tử khí ở trạng thái phân tán, khoảng cách trung bình giữa các phân tử khí rất lớn so với kích thước của phân tử.

– Các phân tử khí luôn luôn ở trạng thái chuyển động hỗn loạn, vị trí và vận tốc luôn luôn thay đổi.

– Sự va chạm giữa các phân tử khí là các va chạm đàn hồi, tổng động năng của các phân tử khí không thay đổi sau khi va chạm.

– Tại một nhiệt độ xác định, phân tử của các chất khí khác nhau đều có một động năng trung bình $\left(\frac{1}{2} m \overline{v}^2\right)$ như nhau.

1.2. ĐỊNH LUẬT AVOGADRO VỀ CÁC CHẤT KHÍ

• **Trong cùng những điều kiện về nhiệt độ và áp suất như nhau, những thể tích bằng nhau ($V_1 = V_2$) của các chất khí khác nhau đều chứa cùng số phân tử như nhau ($N_1 = N_2$).** Điều đó cũng có nghĩa là:

Trong cùng những điều kiện về nhiệt độ và áp suất như nhau, một mol phân tử của các chất khí khác nhau ($N_1 = N_2 = ... = 6,022.10^{23}$) đều có cùng một thể tích như nhau ($V_1 = V_2 = ...$). Thực nghiệm cho kết quả: ở điều kiện tiêu chuẩn $t = 0^oC$, $P = 1$ atm, thể tích này bằng 22,414 l, $V_o = 22,414$ l/mol được gọi là **thể tích mol phân tử** của các chất khí ở điều kiện tiêu chuẩn.

1.3. KHÍ LÍ TƯỞNG, PHƯƠNG TRÌNH TRẠNG THÁI CỦA KHÍ LÍ TƯỞNG

• Vì khoảng cách giữa các phân tử lớn, lực tương tác giữa các phân tử rất yếu nên ở một áp suất đủ nhỏ, lực tương tác này có thể coi bằng không và khi đó ta có một khí lí tưởng. **Khí lí tượng** như vậy là một khí mà lực tương tác giữa các phân tử được coi bằng không.

• Các khí lí tưởng tuân theo các định luật Boyle – Mariotte, Gay – Lussac, Charles hay phương trình tổng hợp của các định luật trên, được gọi là **phương trình trạng thái của khí lí tưởng**.

– Đối với lượng khí 1 mol:

$$PV = RT \tag{I.1}$$

– Đối với lượng khí n mol:

$$PV = nRT \tag{I.2}$$

Trong đó: P là áp suất;

V là thể tích;

T là nhiệt độ tuyệt đối T(K) = t^0C + 273,15 của khối khí cần xét;

R là một hằng số được gọi là **hằng số khí**;

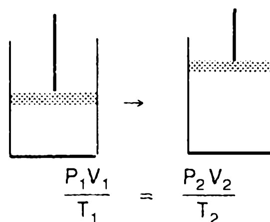
R = 8,314 J/K mol hay 0,082 latm/K mol.

Tùy theo các đơn vị được sử dụng trong phương trình mà ta sẽ sử dụng một trong các giá trị trên của R.

• Vì R là một hằng số nên trong cả hai trường hợp ta đều có:

$$\frac{PV}{T} = \text{const}$$

hay $$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} \qquad (I.3)$$



• Như đã nói ở trên, phương trình trạng thái PV = nRT là phương trình tổng hợp bao gồm tất cả các định luật Boyle - Mariotte, Gay - Lussac, Charles ứng với những trường hợp đặc biệt khác nhau. Từ $\frac{PV}{T}$ = const hay $\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$ ta suy ra:

- Định luật Boyle - Mariotte:

Khi nhiệt độ không đổi (T = const) ta có:

$$PV = \text{const hay } P_1V_1 = P_2.V_2.$$

- Định luật Gay - Lussac:

Khi thể tích không đổi (V = const) ta có:

$$\frac{P}{T} = \text{const hay } \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

– **Định luật Charles:**

Khi áp suất không đổi (P = const) ta có:

$$\frac{V}{T} = \text{const} \text{ hay } \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

• Phương trình trạng thái của khí lí tưởng được luôn luôn đề cập đến trong các giáo trình nhiệt động học cũng như trong các giáo trình hóa lí nói chung.

Phân tử khối của các chất khí cũng như của các chất lỏng và rắn dễ bay hơi thường được xác định trên cơ sở của phương trình này.

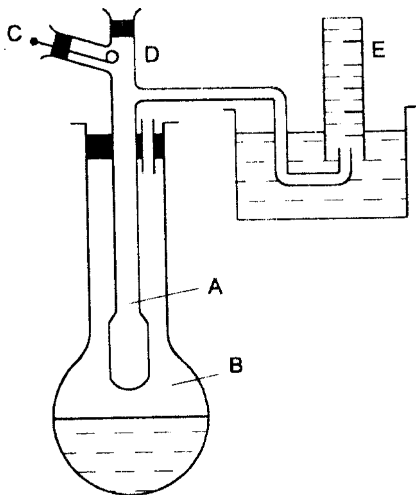
• Từ phương trình PV = nRT hay $PV = \frac{m}{M}RT$ ta có

$$M = m\frac{RT}{PV} \qquad (I.4)$$

Nếu biết khối lượng m, áp suất P, thể tích V và nhiệt độ T (sau khi đã hóa hơi) ta có thể suy ra phân tử khối M của chất cần xét.

• **Phương pháp Meyer (Mayơ)** được trình bày dưới đây thường được sử dụng trong việc xác định phân tử khối của các chất rắn và lỏng dễ bay hơi (thí dụ iôt, thủy ngân...).

Sau khi bình hóa hơi A đã được đưa lên một nhiệt độ tương đối ổn định (nhiệt lượng được cung cấp bởi chất lỏng đun nóng trong bình B) và cao hơn nhiệt độ hóa hơi của chất cần xét, người ta cho chất này từ D rơi xuống đáy bình (đựng trong một



Hình I.1. Phương pháp Meyer xác định phân tử khối của chất rắn hay lỏng dễ bay hơi.

ampun thủy tinh mỏng treo ở D). Sau khi đã hóa hơi, hơi này sẽ chiếm chỗ của nước trong ống hình trụ E (chia độ theo thể tích) đẩy mực nước xuống thấp. Thể tích V được đọc trực tiếp trên ống chia độ.

Tuy nhiên, trước khi ghi thể tích V người ta phải điều chỉnh độ cao của ống E sao cho mực nước ở trong ống bằng mực nước ở bên ngoài, bảo đảm áp suất của hơi thu được bằng áp suất P của khí quyển. Như vậy trong công thức I.4 ta có T là nhiệt độ của hơi trong ống E tức là nhiệt độ phòng, P là áp suất của khí quyển, V là thể tích đọc được trên ống E và m là khối lượng của chất (phải cân trước khi làm thí nghiệm).

Ta cần lưu ý là, vì hơi được hứng trên chậu nước nên trong khí thu được ở ống E có lẫn hơi nước bão hòa ở nhiệt độ thí nghiệm. Vì vậy, một cách chính xác, áp suất P (trong công thức tính) phải bằng áp suất khí quyển khi tiến hành thí nghiệm trừ đi áp suất bão hòa của hơi nước ở nhiệt độ thí nghiệm: P = P (khí quyển) $-P(H_2O)$. Áp suất hơi bão hòa này có thể tìm thấy trong các bảng dữ liệu tra cứu.

Ứng dụng 1. Trong phương pháp Meyer xác định phân tử khối của một chất người ta sử dụng một mẫu chất có khối lượng m = 0,052 g và thể tích khí thu được v = 0,01 l. Biết rằng thí nghiệm được thực hiện ở điều kiện P = 1 atm, t = 20°C và ở t = 20°C thì áp suất hơi nước bão hòa $P(H_2O)$ = 0,02 atm.

Hãy tính phân tử khối của chất đó.

- $$Pv = nRT = \frac{m}{M}RT \rightarrow M = \frac{mRT}{P.v}$$

$$M = 0{,}052\ \frac{0{,}082\ .\ 293}{(1{,}00 - 0{,}02)\ .\ 0{,}01} = \mathbf{127{,}5}\ \text{g/mol}$$

Ứng dụng 2. Một lượng khí 5 mol, chứa trong một bình có thể tích 0,1 m^3. Tính áp suất của khối khí ở 25°C.

• Từ công thức PV = nRT ta có:

$$P = n\frac{RT}{V} = 5.\frac{8,314 \cdot 298,15}{0,1} = \mathbf{1,239.10^5}\ \text{Pa}$$

Ứng dụng 3. Một khối khí ở 27°C, dưới áp suất P = 1,5 atm có thể tích bằng 10,00 l. Tính thể tích đó ở điều kiện tiêu chuẩn.

• Từ công thức: $\frac{P_o V_o}{T_o} = \frac{PV}{T}$ ta có:

$$V_o = \frac{PV\,T_o}{T.P_o} = \frac{1.5 \cdot 10 \cdot 273,15}{(273,15 + 27) \cdot 1} = \mathbf{13,65}\ \text{l}$$

1.4. HỖN HỢP KHÍ LÍ TƯỞNG. ĐỊNH LUẬT DALTON (ĐANTƠN)

• Ta giả thiết có hỗn hợp 3 chất khí khác nhau A, B, C với số mol tương ứng là n_A, n_B, n_C; V và T là thể tích và nhiệt độ của hỗn hợp.

Nếu gọi $n = n_A + n_B + n_C$, từ phương trình trạng thái của khí lí tưởng ta có:

$$PV = nRT = (n_A + n_B + n_C)RT \qquad (I.5)$$

Nếu gọi p_A, p_B, p_C là áp suất riêng phần của các chất khí A, B, C nghĩa là áp suất của mỗi chất khí khi nó chiếm cứ một mình cả thể tích V của hỗn hợp, ta sẽ có, đối với mỗi chất khí:

$$p_AV = n_ART \qquad (I.6)$$
$$p_BV = n_BRT$$
$$p_CV = n_CRT$$

hay $(p_A + p_B + p_C)V = (n_A + n_B + n_C)RT$

So sánh với (I.5) ta có:

$$\boxed{P = p_A + p_B + p_C} \qquad (I.7)$$

Trong trường hợp chung, đối với một hỗn hợp, tỉ số $\frac{n_A}{n}$ kí hiệu là x_A, được gọi là **phân số mol** của khí A.

Một cách tương tự ta có:

$$x_B = \frac{n_B}{n},\ x_C = \frac{n_C}{n};\ (x_A + x_B + x_C = 1).$$

Nếu chia (I.6) cho (I.5) ta có:

$$\frac{p_A}{P} = \frac{n_A}{n} = x_A \text{ hay } p_A = x_A P.$$

Một cách tương tự ta cũng có: $p_B = x_B P$, $p_C = x_C P$ hay trong trường hợp chung ta có:

$$\boxed{p_i = x_i P} \qquad (I.8)$$

Hệ thức (I.7) và (I.8) diễn tả nội dung của **định luật Dalton: Áp suất riêng phần của mỗi chất khí trong hỗn hợp khí lí tưởng thì bằng phân số mol x_i của khí đó nhân với áp suất chung P của hỗn hợp và áp suất chung P của hỗn hợp bằng tổng áp suất riêng phần của các chất khí.**

Ứng dụng. Trong không khí, oxi chiếm 20,9% về thể tích.

Với giả thiết, ngoài oxi và nitơ thành phần của các chất khí khác không đáng kể. Hãy tính áp suất riêng phần của oxi và nitơ (coi áp suất của khí quyển bằng đúng 1 atm).

• Theo định luật Avogađro, trong cùng những điều kiện về áp suất và nhiệt độ như nhau, cùng thể tích của các chất khí khác nhau đều chứa cùng một số phân tử hay cùng một số mol phân tử như nhau. Vì vậy số mol khí N_2 và số mol khí O_2 tỉ lệ với thể tích của chúng:

$$\frac{n(O_2)}{n(N_2)} = \frac{20,9}{79,1} \text{ hay } \frac{n(O_2)}{n(N_2) + n(O_2)} = \frac{20,9}{20,9 + 79,1} = \frac{20,9}{100}.$$

Từ đó ta có: $x(O_2) = \dfrac{20,9}{100}$

(x là phân số mol) và $x(N_2) = \dfrac{79,1}{100}$.

Áp dụng định luật Dalton: $P_i = x_i P$ ta có:

$$P(O_2) = \frac{20,9}{100} . 1(atm) = \mathbf{0,209\ atm};$$

$$P(N_2) = \frac{79,1}{100} .1\ (atm) = \mathbf{0,791\ atm}.$$

1.5. KHÍ THỰC, PHƯƠNG TRÌNH VAN DER WAALS

• Như ta đã biết, giữa các phân tử luôn luôn tồn tại một loại liên kết yếu được gọi là tương tác Van der Waals (Van dec Van). Nếu mật độ các phân tử khí tương đối lớn, lực tương tác này không thể coi bằng không. Khi đó ta có một **khí thực**. Với sự chú ý đến tương tác này và với sự chú ý đến thể tích riêng của các phân tử Van der Waals đã đưa thêm các số hạng chỉnh lí vào phương trình trạng thái của các khí lí tưởng và thiết lập nên phương trình trạng thái của các khí thực, thường được gọi là **phương trình Van der Waals**.

• Đối với một mol khí:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)\left(V - b\right) = RT \qquad (I.9)$$

Nếu gọi v là thể tích của n mol khí, ta có $V = \frac{v}{n}$; thay giá trị này vào phương trình trên ta có:

• Đối với n mol khí:

$$\left(P + \frac{n^2a}{v^2}\right)\left(v - nb\right) = nRT \qquad (I.10)$$

Trong phương trình trên, a và b là các hằng số kinh nghiệm, có giá trị khác nhau đối với các chất khác nhau.

Dưới đây là một số ví dụ:

	H_2	N_2	O_2	CO_2
$a\left[\frac{atm l^2}{mol^2}\right]$	0,246	1,35	1,35	3,6
$b\left[\frac{l}{mol}\right]$	0,0266	0,0385	0,0318	0,0427

• Tác dụng tương hỗ giữa các phân tử có tác dụng làm giảm áp suất của các chất khí tác dụng lên thành bình. Vì vậy, áp suất P đo được của khí thực phải cộng thêm số hạng hiệu chính a/V^2; a/V^2 được gọi là **áp suất nội**.

• Vì mỗi phân tử có một thể tích riêng nên không gian chuyển động tự do của các phân tử khí bị giảm. Trong phương trình, số hạng b biểu thị phần không gian bị giảm đó.

Vì khi tiến lại gần nhau, giữa các phân tử còn có lực đẩy tương hỗ nên b không hoàn toàn bằng tổng thể tích riêng của các phân tử mà có giá trị xấp xỉ gấp 4 lần thể tích riêng của một mol phân tử. Nếu gọi r là bán kính phân tử thì thể tích riêng của một mol bằng $4/3\ \pi r^3 N$ và $b \approx 4(4/3\ \pi r^3 N)$. Từ hằng số b người ta có thể tính ra bán kính gần đúng r của phân tử.

Ứng dụng. Từ bảng số liệu trên, hãy tính bán kính của phân tử N_2.

• $b = 0,0385\ l/mol = 38,5\ cm^3/mol$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3\ .\ 38,5}{16\ .\ 3,14\ .\ 6,022\ .\ 10^{23}}}\ \mathbf{1,56.10^{-8}}\ cm.$$

2. MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ SỞ CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC

2.1. HỆ

• Hệ là tập hợp các đối tượng nghiên cứu giới hạn trong một khu vực không gian xác định.

Ví dụ, tập hợp các hợp chất hóa học tương tác với nhau trong một bình phản ứng.

• Hệ nghiên cứu có thể trao đổi chất và năng lượng với môi trường ngoài.

– **Hệ mở** là hệ có thể trao đổi cả chất và năng lượng.

Ví dụ, phản ứng nung vôi ($CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2\uparrow$) thực hiện trong một lò hở. Ngoài năng lượng trao đổi, khí CO_2 liên tục chuyển từ hệ ra môi trường ngoài.

– **Hệ kín** là hệ chỉ có thể trao đổi năng lượng mà không trao đổi chất với môi trường ngoài.

Ví dụ, các phản ứng thu hay phát nhiệt thông thường, thực hiện trong phòng thí nghiệm.

– **Hệ cô lập** là hệ không trao đổi cả chất lẫn năng lượng với môi trường ngoài.

Ví dụ, các phản ứng thực hiện trong bình phản ứng kín, cách nhiệt.

• Hệ có thể là đồng thể hay dị thể.

– **Hệ đồng thể** là hệ mà trong đó không có sự phân chia thành các khu vực khác nhau với những tính chất khác nhau.

Người ta thường định nghĩa một cách đơn giản, hệ đồng thể là hệ có tính chất giống nhau tại các điểm khác nhau của hệ (đồng nhất hệ đồng thể với hệ đồng nhất).

Người ta nói hệ đồng thể được cấu tạo bởi một **pha** duy nhất.

Pha này có thể là **pha đơn** (ví dụ, nước nguyên chất) hay là **pha hỗn hợp** (ví dụ, dung dịch nước – rượu).

Hỗn hợp các chất khí luôn luôn là đồng thể.

– **Hệ dị thể** là hệ được tạo thành bởi nhiều pha khác nhau.

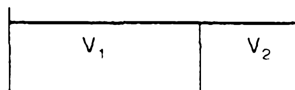
Ví dụ, hệ nước – nước đá (nếu nước đá gồm nhiều khối nhỏ thì tập hợp các khối nhỏ ấy tạo thành một pha duy nhất).

2.2. CÁC TÍNH CHẤT CỦA HỆ

• Nhiệt động học (kinh điển) chỉ xét các tính chất vĩ mô tức là các tính chất tổng hợp chung của toàn hệ như áp suất, nhiệt độ, thể tích v.v. Các đại lượng đặc trưng cho các tính chất của hệ được phân làm hai loại:

– **Các đại lượng dung độ** là các đại lượng phụ thuộc vào lượng chất như khối lượng, thể tích... Các đại lượng này có tính chất cộng (cộng tính) giá trị của chúng đối với toàn hệ bằng tổng giá trị của chúng ứng với từng phần của hệ:

$$x = x_1 + x_2 + \ldots$$



$V = V_1 + V_2$

– **Đại lượng cường độ** là các đại lượng không phụ thuộc vào lượng chất như nhiệt độ T, áp suất P, khối lượng riêng d, ...



$T = T_1 = T_2$

Các đại lượng này không có tính chất cộng. Ở đây ta có:

$$x = x_1 = x_2 = \ldots$$

• Thương số của các đại lượng dung độ (dđ) là một đại lượng cường độ hay tích của một đại lượng cường độ và một đại lượng dung độ là một đại lượng dung độ.

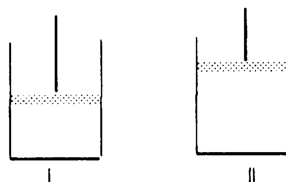
Ví dụ: $\dfrac{\text{khối lượng m (dđ)}}{\text{thể tích V (dđ)}}$ = khối lượng riêng d (cđ)

• Hệ chỉ có thể trao đổi các đại lượng dung độ với môi trường ngoài.

2.3. TRẠNG THÁI CỦA HỆ, HÀM TRẠNG THÁI

Trạng thái của hệ. Ứng với một trạng thái xác định, hệ có một tập hợp các tính chất xác định.

Để cụ thể, ta xét hệ nhiệt động đơn giản nhất tạo bởi một mol khí lí tưởng đựng trong một xi-lanh đóng kín bằng một pit-tông.



Hình I.2. Hai trạng thái I và II khác nhau

Ứng với một trạng thái xác định, khối khí có một tập hợp các tính chất xác định như áp suất P, nhiệt độ T, thể tích V,...

Nếu thay đổi một trong các tính chất ấy thì hệ chuyển sang một trạng thái khác, với một tập hợp các tính chất tương ứng.

Khái niệm trạng thái như vậy đặc trưng cho tập hợp tất cả các tính chất vĩ mô của hệ.

Hàm trạng thái. Tất cả các tính chất hay các đại lượng xác định trạng thái của một hệ được gọi là **các đại lượng trạng thái**. Với ví dụ được nêu ở trên thì V, T, P,... là những đại lượng trạng thái. Các đại lượng trạng thái không độc lập đối với nhau mà được liên hệ với nhau bằng những phương trình toán học được gọi là phương trình trạng thái hay các phương trình nhiệt động học. Như ta đã biết, đối với hệ khí lí tưởng, ba đại lượng P, V, và T được liên hệ với nhau bằng phương trình PV = RT được gọi là phương trình trạng thái của khí lí tưởng. Vì R là một hằng số nên hai trong ba đại lượng P, V và T sẽ quyết định giá trị của đại lượng thứ ba. Đại lượng này khi đó giữ vai trò là một hàm của hai đại lượng kia, và vì vậy được gọi là **hàm trạng thái** trong khi đó hai đại lượng

kia giữ vai trò của các biến số độc lập và do đó được gọi là các **biến số trạng thái**. Mỗi đại lượng trạng thái như vậy có thể là một hàm trạng thái nhưng đồng thời cũng có thể là một biến số trạng thái:

$$P = R\frac{T}{V} = f(T, V) \ ;$$

$$V = R\frac{T}{P} = f(T, P) \ ;$$

$$T = \frac{PV}{R} = f(P, V).$$

Vì các đại lượng trạng thái có quan hệ phụ thuộc lẫn nhau nên trạng thái của một hệ có thể được xác định bằng tập hợp một số tối thiểu các biến số độc lập mà người ta cần biết để có thể tái thiết được hệ cùng với những tính chất khác nhau của hệ.

• Sau này, ta còn thường nói đến các hàm trạng thái khác như nội năng U, entanpi H, entrôpi S, ... Chúng đều có một ý nghĩa vật lí xác định liên quan đến trạng thái của một hệ. Một cách đại cương người ta định nghĩa:

Các hàm trạng thái là các hàm nhiệt động mà giá trị của chúng chỉ phụ thuộc vào trạng thái của hệ và trong các quá trình biến đổi trạng thái bất kì thì biến thiên giá trị của chúng chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối mà không phụ thuộc vào cách tiến hành biến đổi trạng thái nghĩa là không phụ thuộc vào các trạng thái trung gian.

Gọi Z là một hàm trạng thái bất kì, ứng với trạng thái I, Z có một giá trị xác định Z_1, ứng với trạng thái II, Z có một giá trị xác định Z_2. Khi hệ chuyển từ trạng thái I sang trạng thái II thì độ biến thiên ΔZ luôn luôn được xác định bằng hệ thức $\Delta Z = Z_2 - Z_1$.

Điều đó có nghĩa là chỉ giá trị đầu Z_1 và giá trị cuối Z_2 của Z quyết định giá trị của ΔZ.

Đối với một quá trình khép kín nghĩa là sau nhiều quá trình biến đổi nối tiếp, hệ lại trở về trạng thái I ban đầu thì tổng các biến thiên dZ hay ΔZ ($= Z_1 - Z_1$) phải bằng 0.

• Ý nghĩa vật lí nói trên của các hàm trạng thái được diễn tả bằng các hệ thức toán học sau đây:

$$\Delta Z = \int_1^2 dZ = Z_2 - Z_1 \ ; \ \Delta Z = \int_1^1 dZ = \oint dZ = 0 \qquad (I.11)$$

Các điều kiện này sẽ được thỏa mãn nếu dZ (biểu thức dưới dấu tích phân) là một vi phân toàn phần chính xác(1).

Ta giả thiết, có hệ thức:

$$dZ = Mdx + Ndy \qquad (I.12)$$

trong đó: $Z = f(x,y)$ thì điều kiện cần và đủ để dZ là một vi phân toàn phần chính xác là:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \qquad (I.13)$$

Điều này cho phép ta xác định được các hệ thức liên hệ giữa các đại lượng nhiệt động học (M, N).

---

(1) Với giả thiết Z là một hàm của hai biến số x và y, theo định nghĩa, vi phân toàn phần của Z có dạng:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x dy \qquad (I.14)$$

trong đó $\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y$ và $\left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x$ lần lượt là đạo hàm riêng của Z theo x và theo y.

(2) Vì giá trị của đạo hàm không phụ thuộc vào thứ tự lấy đạo hàm nên ta có $\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)$

Từ đó suy ra hệ thức (I.13): với $M = \frac{\partial Z}{\partial x}$ và $N = \frac{\partial Z}{\partial y}$

Ứng dụng 1. Với dZ = PdV + VdP, trong đó Z = f(V, P).

Hãy chứng minh dZ là một vi phân toàn phần.

- So với I.12 thì M = P, N = V, x = V, y = P. Lấy đạo hàm chéo của P và V ta có: $\left(\frac{\partial P}{\partial P}\right)_V = 1$ và $\left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_P = 1$. Từ đó ta có: $\left(\frac{\partial P}{\partial P}\right)_V = \left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_P$

Điều kiện (I.13) được thỏa mãn do đó dZ là một vi phân toàn phần.

Ứng dụng 2. Có hệ thức dZ = xdy − ydx

Hãy có biết dZ có phải là một vi phân toàn phần không

- Xét các đạo hàm chéo: $\left(\frac{\partial x}{\partial x}\right)_y = 1$; $\left(\frac{\partial (-y)}{\partial y}\right)_x = -1$

Ta thấy $\left(\frac{\partial x}{\partial x}\right)_y \neq \left(\frac{\partial (-y)}{\partial y}\right)_x$ do đó dZ không là một vi phân toàn phần.

2.4. TRẠNG THÁI CÂN BẰNG

Một hệ được coi là ở trạng thái cân bằng nhiệt động khi tất cả các biến số trạng thái ở mọi điểm của hệ phải đồng nhất và không đổi theo thời gian. Nếu hệ là một khối khí lí tưởng chứa trong một xi-lanh đóng kín bằng một pit-tông di động tự do thì pit-tông phải đứng yên nghĩa là áp suất bên trong phải bằng áp suất bên ngoài, đảm bảo tính đồng đều và không đổi của áp suất trong lòng khối khí (cân bằng cơ học), nhiệt độ bên trong phải bằng nhiệt độ bên ngoài, đảm bảo tính đồng đều và không đổi của nhiệt độ trong toàn hệ (cân bằng nhiệt). Nếu hệ là một hệ hóa học thì hệ đạt trạng thái cân bằng khi thành phần hóa học của hệ phải đồng nhất và không đổi theo thời gian (cân bằng hóa học).

2.5. QUÁ TRÌNH BIẾN ĐỔI TRẠNG THÁI

• Khi hệ đang ở trạng thái cân bằng, nếu làm biến đổi một hay nhiều biến số trạng thái thì hệ chuyển sang một trạng thái cân bằng mới. Quá trình này được gọi là **quá trình biến đổi trạng thái**.

Quá trình mà trong đó hệ biến đổi qua nhiều trạng thái nối tiếp rồi lại trở về trạng thái ban đầu được gọi là một quá trình khép kín hay một **chu trình**.

Quá trình đẳng tích là quá trình xảy ra khi thể tích không đổi.

Quá trình đẳng áp xảy ra khi áp suất của hệ không đổi.

Quá trình đẳng nhiệt xảy ra khi nhiệt độ của hệ không đổi.

Quá trình đoạn nhiệt là quá trình xảy ra khi không có sự trao đổi nhiệt giữa hệ và môi trường ngoài.

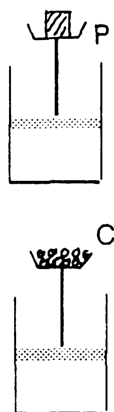
Quá trình vi phân là quá trình mà trong đó các biến số trạng thái chỉ chịu sự biến đổi vi phân, vô cùng nhỏ:

$$P \rightarrow P + dP.$$

Quá trình thuận nghịch và quá trình không thuận nghịch.

– **Quá trình không thuận nghịch** là quá trình xảy ra theo một chiều xác định.

Một cách cụ thể ta xét ví dụ minh họa sau đây:



Ta giả dụ, một khối khí trong một xi-lanh (hình bên) đang ở trạng thái cân bằng khi áp suất bên trong bằng áp suất khí quyển cộng với áp suất tạo bởi một quả nặng P, nếu ta bỏ quả nặng P đi thì áp suất bên trong trở nên lớn hơn áp suất bên ngoài và khối khí sẽ dãn nở một cách tự phát đến

khi áp suất bên trong bằng áp suất bên ngoài. Quá trình đó là quá trình một chiều, không thuận nghịch.

– Bây giờ ta thay quả nặng P bằng một đĩa cát C và lần lượt lấy đi từng hạt cát ra khỏi đĩa. Mỗi lần lấy đi một hạt cát thì pit–tông lại di chuyển lên trên một đoạn vi phân dl đến khi hệ đạt được trạng thái cân bằng mới, áp suất bên trong lại bằng áp suất bên ngoài.

Quá trình như vậy xảy ra liên tiếp qua các trạng thái cân bằng trung gian và tại bất cứ một giai đoạn nào, nếu ta gạt hạt cát trở lại pit–tông thì quá trình lại đổi chiều, pit–tông chuyển từ trên xuống dưới. Quá trình này vì vậy, được gọi là **quá trình thuận nghịch**.

Quá trình thuận nghịch có các đặc điểm sau đây:

– Lực tương tác giữa hệ và môi trường ngoài luôn luôn là lực cân bằng hay gần cân bằng. Nếu quá trình xảy ra liên quan đến sự trao đổi nhiệt thì nhiệt độ của môi trường ngoài bằng hay gần bằng nhiệt độ của hệ. Chính vì vậy mà quá trình thuận nghịch xảy ra liên tiếp qua các trạng thái cân bằng trung gian. Quá trình thuận nghịch do đó còn được gọi là **quá trình cân bằng**.

– Công mà hệ thực hiện là công cực đại (sẽ xét sau).

Khi hệ trở lại trạng thái ban đầu thì công cần thiết phải thực hiện lên hệ bằng công mà hệ thực hiện trong quá trình dãn nở.

– Các quá trình xảy ra trong thực tế sẽ tiếp cận với quá trình thuận nghịch nếu các quá trình này xảy ra vô cùng chậm.

– Mặc dù các quá trình tự nhiên là các quá trình không thuận nghịch nhưng vì nhiệm vụ của nhiệt động học là nghiên cứu các điều kiện cân bằng và từ đó suy ra chiều diễn biến của các quá trình tự nhiên nên các quá trình cân bằng, trường hợp giới hạn của các quá trình tự nhiên, tiệm cận với trạng thái cân bằng là một đối tượng quan trọng cần xét của nhiệt động học.

3. CÔNG VÀ NHIỆT

3.1. KHÁI QUÁT VỀ NĂNG LƯỢNG

3.1.1. Nguyên lý bảo toàn năng lượng

• Năng lượng tồn tại dưới nhiều dạng khác nhau: cơ, quang, nhiệt, điện, hóa...

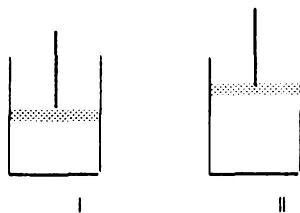
Năng lượng có thể chuyển hóa từ dạng này sang dạng khác truyền từ hệ này sang hệ khác nhưng năng lượng được bảo toàn, không tự phát sinh hay tự hủy diệt.

Đó là nguyên lí bảo toàn năng lượng.

3.1.2. Năng lượng trao đổi

• Trong số các dạng năng lượng khác nhau, nhiệt động lực học thường xét đến công và nhiệt, dạng năng lượng trao đổi giữa hệ và môi trường ngoài, xuất hiện trong các quá trình biến đổi trạng thái của hệ.

• Một cách cụ thể ta xét một hệ nhiệt động đơn giản nhất gồm một khối khí xác định, đựng trong một xi-lanh, đóng kín bằng một pit-tông chuyển động tự do (áp suất của hệ luôn luôn bằng áp suất khí quyển P).



Hình I.3. Công và nhiệt trao đổi.

Ban đầu hệ ở trạng thái I, xác định bởi nhiệt độ T_1 và thể tích V_1.

Khi hệ được đốt nóng nghĩa là khi hệ nhận được một nhiệt lượng Q từ môi trường ngoài, hệ chuyển sang trạng thái II, xác định bởi nhiệt độ T_2 và thể tích V_2. Vì $T_2 > T_1$ nên $V_2 > V_1$, hệ đã thực hiện một công cơ học $W = P(V_2 - V_1)$.

Ta thấy trong trường hợp này, khi chuyển từ trạng thái I sang trạng thái II, giữa hệ và môi trường ngoài đã có sự trao đổi năng lượng dưới dạng nhiệt và công.

• Đối với các đại lượng trạng thái như nhiệt độ, áp suất, thể tích,... người ta thường nói, ở trạng thái I hệ có một nhiệt độ là T_1, ở trạng thái II, hệ có một nhiệt độ là T_2, nhưng đối với nhiệt và công người ta không thể nói một cách tương tự: ở trạng thái I hệ có một công là W_1, ở trạng thái II hệ có một công là W_2, v.v. Nhiệt và công chỉ xuất hiện trong quá trình biến đổi trạng thái của hệ. Vì vậy, nhiệt và công không phải là một đại lượng hay một hàm trạng thái mà là một đại lượng hay một **hàm quá trình**[(1)]. Vì là một hàm quá trình nên nhiệt và công xuất hiện trong quá trình biến đổi hệ từ trạng thái I sang trạng thái II phụ thuộc vào cách thức tiến hành quá trình biến đổi. Sở dĩ ở trên ta nói công mà hệ thực hiện là cực đại nếu quá trình biến đổi là thuận nghịch, cũng là vì lí do đó.

• Về mặt toán học cũng có sự khác nhau giữa hàm trạng thái và hàm quá trình.

Nếu Z là một hàm trạng thái thì dZ là một biến đổi vi phân của Z và như ta đã biết $\Delta Z = Z_2 - Z_1 = \int_1^2 dZ$, dZ viết dưới dấu tích phân là một vi phân toàn phần chính xác.

Còn đối với nhiệt và công thì δQ (không viết là d mà là δ) chẳng hạn, chỉ có nghĩa là một lượng nhỏ hay một lượng vi phân của nhiệt trao đổi, do đó δQ hay δW không là một vi phân chính xác. Vì vậy nếu ta có hệ thức dạng $\delta Q = MdT + NdV$ thì ta không có đẳng thức $\frac{\partial M}{\partial V} = \frac{\partial N}{\partial T}$. Ta cũng lưu ý là tổng các lượng vi phân δQ hay δW không là ΔQ hay ΔW mà là Q và W.

(1) Fonctions de passage

3.1.3. Qui ước về dấu của năng lượng trao đổi

Năng lượng (công, nhiệt) cung cấp cho hệ được tính với dấu +

Năng lượng được giải phóng từ hệ được tính với dấu –,[2]

3.2. CÔNG

• Công cơ học được định nghĩa là tích của lực tác dụng F nhân với quãng đường chuyển dịch d của điểm đặt theo phương của lực.

– Trường hợp lực không đổi:

$$F = \text{const}: \; W = F.d$$

– Trường hợp lực biến thiên liên tục:

$$W = \int_{l_1}^{l_2} F dl \quad (l_2 - l_1 = d)$$

• Hệ hóa học chỉ trao đổi công cơ học với môi trường ngoài khi có sự biến thiên thể tích của hệ và công thực hiện ở đây liên quan đến áp lực F_{ng} của môi trường ngoài[3].

Áp suất ngoài thường là áp suất khí quyển nên

$$P_{ng} = \frac{F_{ng}}{S} = \text{const}$$

Công $\quad W = F_{ng}.d = \dfrac{F_{ng}}{S}.S.d = P_{ng}.\Delta V$

. Để chú ý đến qui ước về dấu (nói ở trên), công thường được tính theo hệ thức:

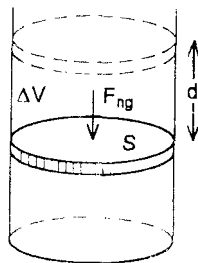
$$\boxed{W = -P_{ng}(V_2 - V_1) = -P_{ng}\Delta V}$$

(2) Để tránh nhầm lẫn, người ta gọi qui ước này là qui ước "ích kỉ" tất cả những gì mà hệ thu được đều coi là dương, tất cả những gì mà hệ bỏ ra đều coi là âm.

(3) Lực nói đến ở đây phải là lực liên kết giữa hệ với môi trường ngoài. Nếu không có lực này (ví dụ, khí dãn nở trong chân không) hệ không tạo được công.

Trong trường hợp áp suất biến thiên:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -P_{ng} \, dV$$

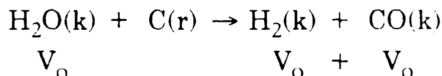


Đối với phản ứng có sự tăng thể tích, $V_2 > V_1$ thì $P\Delta V$ dương nhưng vì đây là công do hệ thực hiện thắng lực ngoài nên theo qui ước chung, W phải có dấu – (vì vậy, trong công thức trên có dấu âm đặt trước).

Công cơ học nói trên, xuất hiện do sự biến thiên thể tích của hệ nên được gọi là **công thể tích.**

- Đối với các phản ứng hóa học, trên thực tế công thể tích chỉ cần xét khi có sự thay đổi thể tích của các chất khí tham gia phản ứng. Đối với các phản ứng trong môi trường lỏng hay đối với các chất rắn tham gia phản ứng thì ΔV quá nhỏ nên công cơ học trao đổi thường được coi bằng không.

Ví dụ, xét phản ứng



$$H_2O(k) + C(r) \rightarrow H_2(k) + CO(k)$$
$$V_o \qquad\qquad\qquad V_o + V_o$$

Thể tích của cacbon rắn không đáng kể nên đối với phản ứng trên, ở điều kiện tiêu chuẩn ta có:

$\Delta V = V_2 - V_1 = (22{,}4 + 22{,}4) - 22{,}4 = 22{,}4\ l = 22{,}4.10^{-3}\ m^3$

Với $P = 1$ atm $= 1{,}013.10^5$ Pa ta có:

Công (hệ thực hiện) $W = -1{,}013.10^5.22{,}4.10^{-3} = \mathbf{-22{,}7.10^2}$ J

- Ở điều kiện tiêu chuẩn (P = 1 atm, T = 273 K) các chất khí thường được coi là khí lí tưởng: $PV = nRT$ hay $P(\Delta V) = \Delta nRT$

Δn là biến thiên số mol của chất khí, trong trường hợp trên ta có $\Delta n = n_2 - n_1 = 2 - 1 = 1$. Từ đó ta có thể tính công theo hệ thức: $W = -P_{ng}\Delta V$ hay $W = -\Delta nRT = -1.8{,}314.273 = \mathbf{-22{,}7.10^2}$ J

3.3. NHIỆT ĐỘ, NHIỆT

3.3.1. Nhiệt độ

• Nhiệt độ là thước đo động năng trung bình của phân tử $\overline{E}_đ = \frac{3}{2}kT$ (k là hằng số Boltzmann = R/N).

• **Theo nguyên lí 0** (không) của nhiệt động học thì khi hai hệ hay hai vật thể cùng cân bằng nhiệt với một hệ hay một vật thể thứ ba thì chúng cân bằng nhiệt với nhau.

Nguyên lí 0 là cơ sở cho phương pháp đo nhiệt độ của một hệ bằng nhiệt kế. Khi nhiệt kế cùng cân bằng nhiệt với hơi nước sôi chẳng hạn và với một hệ cần xác định nhiệt độ thì hệ này và hơi nước sôi cân bằng nhiệt với nhau nghĩa là có cùng một nhiệt độ như nhau.

• Sự xác định nhiệt độ thường được dựa trên sự dãn nở nhiệt của một kim loại, của một chất lỏng (nhiệt kế rượu, nhiệt kế thủy ngân) hay của một chất khí.

Nhiệt kế chuẩn được quy định là nhiệt kế hiđro dựa trên sự biến thiên áp suất của khí hiđro theo nhiệt độ $P = P_0(1 + \beta t)$ khi giữ thể tích không đổi.

• **Với thang nhiệt độ Celsius**, nhiệt độ chảy lỏng của nước đá được quy ước bằng 0^oC, nhiệt độ của hơi nước sôi được quy ước bằng 100^oC. (Nhiệt độ chảy lỏng của nước đá và nhiệt độ sôi của nước được xác định ở áp suất P = 1 atm).

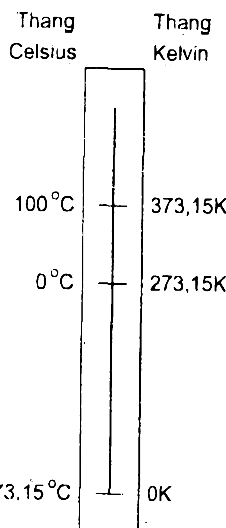
Thang nhiệt độ này còn được gọi là nhiệt giai bách phân.

Độ Celsius (xendiut) được kí hiệu là ^oC. Nhiệt độ Celsius được kí hiệu là t, thí dụ nhiệt độ sôi của nước $t_s = 100^oC$.

• **Thang nhiệt độ Kelvin**

Đối với khí lí tưởng, theo định luật Gay - Lussac và theo định luật Charles ta có:

$P = P_0(1 + \beta t)$; $V = V_0(1 + \alpha t)$ với $\alpha = \beta = \dfrac{1}{273,15}$ ta dễ dàng thấy khi t = −273,15°C thì áp suất P cũng như thể tích V của khí lí tưởng đều bằng 0. Điều đó có nghĩa là nhiệt độ t = −273,15°C là nhiệt độ thấp nhất. Từ đó, Kelvin đưa ra một thang nhiệt độ mới, chọn nhiệt độ t = −273,15°C làm điểm gốc của thang nhiệt độ và gọi nhiệt độ đó là nhiệt độ 0 tuyệt đối, kí hiệu là 0K. Nhiệt độ Kelvin được kí hiệu là T và độ Kelvin được kí hiệu là K (không có dấu °).



Thang nhiệt độ này còn được gọi là nhiệt giai tuyệt đối. Với thang nhiệt độ này, nước đá chảy lỏng ở T = 273,15 K và nước sôi ở T = 373,15 K.

Ta dễ dàng thấy rằng **T(K) = t°C + 273,15**

3.3.2. NHIỆT

- **Nhiệt** là một dạng năng lượng xuất hiện trong quá trình truyền động năng phân tử từ một vật nóng sang một vật lạnh.

Vì nhiệt xuất hiện trong quá trình biến đổi trạng thái nên cũng như công, nhiệt là một **đại lượng quá trình**.

- Trong quá trình biến đổi đẳng áp, nhiệt trao đổi được gọi là **nhiệt đẳng áp Q_p**. Trong quá trình biến đổi đẳng tích, nhiệt trao đổi được gọi là **nhiệt đẳng tích Q_V**.

3.3.3. Nhiệt dung và sự phụ thuộc của nhiệt dung vào áp suất và nhiệt độ

- Nếu C là nhiệt lượng cần cung cấp cho một chất để đưa nhiệt độ của một mol chất đó tăng thêm 1 độ (1K) thì C [J/mol K] được

gọi là **nhiệt dung mol** C của nhất đó. Tùy theo quá trình là đẳng áp hay đẳng tích, nhiệt dung mol được kí hiệu là C_p hay C_v (đơn vị J/mol K).

• Một cách thuận tiện C_p hay C_v có thể được định nghĩa bằng một biểu thức toán học:

– Trường hợp nhiệt dung mol không biến thiên theo nhiệt độ:

$$C_p = \frac{Q_p}{\Delta T} \quad (I.15)$$

$$C_v = \frac{Q_v}{\Delta T} \quad (I.16)$$

trong đó: Q_p, Q_v là nhiệt lượng trao đổi đẳng áp hay đẳng tích đối với 1 mol chất, $\Delta T = T_2 - T_1$ là biến thiên nhiệt độ.

– Trường hợp nhiệt dung mol biến thiên theo nhiệt độ:

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} \quad (I.17)$$

trong đó: δQ_p, δQ_v là nhiệt lượng trao đổi vi phân và dT là biến thiên vi phân của nhiệt độ.

• Nói chung, nhiệt dung mol phụ thuộc rất ít vào áp suất nên thường được coi là không đổi tại các áp suất khác nhau.

• Nhiệt dung mol của các chất khí lí tưởng:

Theo **hệ thức Mayer**:

$$\boxed{C_p - C_v = R} \quad (= 8,314 \text{ J/mol K}) \quad (I.19)$$

Đối với khí đơn nguyên tử (He, Ne, Ar, ...), chỉ có chuyển động tịnh tiến:

$$C_v = \frac{3}{2} R$$

$$C_p = \frac{5}{2} R$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1,66.$$

Đối với khí lưỡng nguyên tử (H_2, N_2,...) ở khoảng nhiệt độ từ ~100 K đến ~1000 K (chỉ có chuyển động tịnh tiến và chuyển động quay)

$$C_v = \frac{5}{2} R ,$$

$$C_p = \frac{7}{2} R ,$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1,40$$

• Đối với các chất khí đa nguyên tử (CO_2, NH_3, CH_4, ...) nhiệt dung mol phụ thuộc vào nhiệt độ và sự phụ thuộc này đối với các chất khí khác nhau thì khác nhau (các giá trị của γ thường nhỏ hơn 1, 3).

• Đối với chất lỏng và chất rắn, nhiệt dung mol phụ thuộc rất ít vào nhiệt độ.

• Sự phụ thuộc của nhiệt dung mol vào nhiệt độ thường được biểu thị dưới dạng đa thức:

$$C = a + bT + cT^2 + ...$$

Ví dụ, đối với hơi nước:

$$C_p = 36,8 - 7,9.10^{-3}T + 9,2.10^{-6} T^2 \text{ (J/mol K)}.$$

3.3.4. Nhiệt lượng trao đổi và biến thiên nhiệt độ

• Nếu có sự trao đổi nhiệt giữa hai hệ hay hai vật thể thì theo nguyên lí bảo toàn năng lượng, nhiệt lượng giải phóng từ vật nóng bằng nhiệt lượng mà vật lạnh hấp thụ.

– Trong trường hợp nhiệt dung mol được coi là không đổi thì từ các hệ thức (I.15) và (I.16) nhiệt (trao đổi) đẳng áp Q_p hay đẳng tích Q_v với n mol được tính theo hệ thức:

$$\boxed{Q_p = n\,C_p(T_2 - T_1) = nC_p\Delta T}$$
$$\boxed{Q_v = nC_v(T_2 - T_1) = nC_v\Delta T} \quad \text{(I.20)}$$

– Trong trường hợp cần chú ý đến sự biến thiên nhiệt dung mol theo nhiệt độ, chẳng hạn

$$C_p = a + bT + cT^2 \text{ hay } C_v = a + bT + cT^2$$

thì từ các hệ thức (I.17) và (I.18) nhiệt trao đổi đẳng áp Q_p hay đẳng tích Q_v đối với n mol được tính theo hệ thức:

$$\boxed{Q_p = n\int_{T_1}^{T_2} C_p dT} = n\int_{T_1}^{T_2}(a+bT+cT^2)dT = n\left(aT+\frac{b}{2}T^2+\frac{c}{3}T^3\right)\Big|_{T_1}^{T_2} \quad \text{(I.21)}$$

$$\boxed{Q_v = n\int_{T_1}^{T_2} C_v dT} = n\int_{T_1}^{T_2}(a+bT+cT^2)dT = n\left(aT+\frac{b}{2}T^2+\frac{c}{3}T^3\right)\Big|_{T_1}^{T_2}$$

Ứng dụng 1. Tính nhiệt lượng cần cung cấp cho 2 mol nước khi nhiệt độ tăng từ 20°C đến 100°C trong điều kiện áp suất không đổi:

$$C_p(H_2Ol) = 95,3 \text{ J/mol K.}$$

- $Q_p = 2.75,3\ (373 - 293) = \mathbf{6024\ J}$

Ứng dụng 2. Đối với hơi nước

$$C_p = 36,8 - 7,9.10^{-3}T + 9,2.10^{-6}T^2 \text{ [J/mol K].}$$

Tính nhiệt lượng cần thiết để đưa 5 mol hơi nước từ 100° lên 200°C trong điều kiện áp suất không đổi

- $$Q_p = 5\int_{373}^{473}(36,8 - 7,9.10^{-3}T + 9,2.10^{-6}T^2)dT$$

$$= 5(36,8\ T - 3,9.10^{-3}T^2 + 3,1.10^{-6}T^3)\Big|_{373}^{473}$$

$$Q_p = 5[36,8(473-373) - 3,9.10^{-3}(472^2-373^2) + 3,1.10^{-6}(473^3 - 373^3)]$$

$$= 5\ [36,8.100 - 3,9.10^{-3}.84600 + 3,1.10^{-6}.53928700]$$

$$= 5\ (3680 - 329,9 + 167,1) = 3517,2 \times 5 = 17586J = \mathbf{17,59kJ}$$

3.3.5. Nhiệt lượng trao đổi và quá trình biến đổi trạng thái vật lí

- Quá trình biến đổi trạng thái vật lí:

rắn ⇌ lỏng; lỏng ⇌ khí; rắn ⇌ khí; sự biến đổi qua lại giữa các dạng thù hình (ví dụ: graphit ⇌ kim cương) xảy ra ở những điều kiện về nhiệt độ và áp suất xác định.

Ví dụ, dưới áp suất 1 atm, nước kết tinh ở 0^oC và sôi ở 100^oC.

- Quá trình này còn được gọi là quá trình chuyển pha, luôn luôn gắn liền với sự thu hay phát nhiệt.

Nhiệt thu vào hay phát ra có tác dụng làm thay đổi trạng thái vật lí chứ không làm tăng, giảm nhiệt độ của hệ, vì vậy, nhiệt lượng này được gọi là **ẩn nhiệt**. Suốt trong quá trình chuyển pha, nhiệt độ không thay đổi (nếu là chất nguyên chất).

Ẩn nhiệt L là nhiệt lượng thu vào hay phát ra trong quá trình chuyển đổi trạng thái vật lí của một đơn vị khối lượng hay của một mol chất cần xét (thường tính theo mol).

Ẩn nhiệt thường được xác định ở điều kiện áp suất không đổi 1 atm. Khi đó L thường được thay bằng kí hiệu ΔH^o.

Ví dụ, đối với nước, nhiệt nóng chảy $\Delta H^o{}_{nc}$ = 6,0 kJ/mol, nhiệt hóa hơi $\Delta H^o{}_{hh}$ = 40,4 kJ/mol.

Ứng dụng. Tính nhiệt lượng cần thiết để chuyển 1 mol nước đá ở 0^oC sang 1mol hơi nước ở 150^oC trong điều kiện áp suất không đổi 1 atm. Biết rằng :

ΔH_{nc} = 6,0 kJ/mol, ΔH_{hh} = 40,4 kJ/mol

$C_p(H_2O)\ell$ = 75,3 J/mol K , $C_p(H_2O)k$ = 33,6 J/mol K

- Ở đây, ta cần tính tổng nhiệt lượng trong các quá trình:

– biến đổi nước đá thành nước: ΔH_{nc}

– đưa nhiệt độ nước từ 0^oC lên 100^oC: $\Delta H_l(0 - 100)$

– biến đổi nước thành hơi ở 100^oC: ΔH_{hh}

– đưa hơi nước từ 100^oC lên 150^oC: $\Delta H_h(100 - 150)$

Q_p hay $\Delta H = \Delta H_{nc} + \Delta H_l(0 - 100) + \Delta H_{hh} + \Delta H_h(100 - 150)$

$= 6,0 + 0,0753 \,.\, 100 + 40,4 + 0,0336 \,.\, 50 =$ **55,61 kJ/mol**

BÀI TẬP

1. a) Phát biểu định luật Dalton về áp suất của các chất khí.

b) Một hỗn hợp khí lí tưởng gồm 1 mol khí H_2, 2 mol khí N_2, 5 mol khí O_2 có áp suất bằng 1 atm.

Hãy tính áp suất riêng phần của mỗi chất khí.

2. a) Hãy tính thể tích của 3 mol khí lí tưởng tại nhiệt độ $t = 25^oC$ và dưới áp suất 1, 2 atm.

b) Hãy tính thể tích của khối khí đó khi $P = 10^5$ Pa.

3. Hãy tính phân tử khối của một chất khí, biết rằng 2g khí đó ở 25^oC, dưới áp suất 1 atm có thể tích bằng 1,53 lít.

4. a) Hãy chứng minh 1 atm (760 mmHg) = $1,013.10^5$ Pa.

Cho biết tỉ khối của Hg: d = 13595 kg/m^3, gia tốc của trọng lực g = 9,807 m/s^2.

b) Với giả thiết tỉ khối của không khí là đồng nhất và bằng 1,2 kg/m^3. Hãy tính chiều cao của lớp khí quyển khi áp suất bằng 760 mmHg.

5. Cho biểu thức $dZ = (x^2 - y)dx + xdy$

a) Hãy cho biết dZ có phải là một vi phân toàn phần chính xác không?

b) Nếu nhân biểu thức trên với $\frac{1}{x^2}$ thì biểu thức thu được có phải là một vi phân toàn phần chính xác không ?

6. Một mol nước hóa hơi ở 100°C dưới áp suất 1 atm. Hãy tính công cơ học mà hệ đã thực hiện trong quá trình hóa hơi đó (coi thể tích nước lỏng không đáng kể).

7. n-butan có nhiệt dung mol $C_p = 19,5 + 0,23.10^{-3}T$ (J/K mol). Hãy tính nhiệt (đẳng áp) cần thiết để đưa 1 mol n-butan từ 27°C lên 127°C dưới áp suất 1 atm.

8. Một mol khí nitơ đựng trong một bình thể tích không đổi. Biết rằng nhiệt dung đẳng áp của nitơ

$$C_p = 27,314 + 5,2.10^{-3}T \text{ (J/Kmol)}$$

Hãy tính nhiệt cần cung cấp để đưa khối khí đó từ 27°C lên 227°C.

ĐÁP SỐ:

1b: $P_{H_2} = 0,125$ atm, $P_{N_2} = 0,250$ atm, $P_{O_2} = 0,625$ atm.

2a: V = 61,1 l; 2b: V = 74,3 l

3: M = 32

4b: h = 8,61 km

5a: không; 5b: đúng

6: W = −3095,3 J

7: Q_p = 1958 J/mol

8: Q_v = 4216 J/mol

II. NGUYÊN LÍ I NHIỆT ĐỘNG HỌC NHIỆT HÓA HỌC

Một bộ phận của nhiệt động hóa học được gọi là nhiệt hóa học, nghiên cứu về hiệu ứng nhiệt trong các quá trình hóa học. Cơ sở lí thuyết của nhiệt hóa học là nguyên lí I của nhiệt động học

1. NGUYÊN LÍ I NHIỆT ĐỘNG HỌC

1.1. NỘI NĂNG

• Về ý nghĩa vật lí, nội năng của một hệ (một khối khí chẳng hạn) là tổng năng lượng tồn tại bên trong của hệ.

Nội năng bao gồm các thành phần chính sau đây:

– Năng lượng hạt nhân và năng lượng của các điện tử trong nguyên tử.

– Năng lượng hóa học bao gồm năng lượng liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử, giữa các ion hay giữa các phân tử với nhau.

– Năng lượng nhiệt bao gồm động năng tịnh tiến, năng lượng quay của các phân tử, năng lượng dao động của các nguyên tử trong phân tử.

• Nội năng U không xác định được chính xác, ngay cả với một hệ đơn giản nhất. Tuy nhiên, trong nhiệt động học người ta không cần xét giá trị tuyệt đối của nội năng mà chỉ cần xác định biến thiên ΔU của nội năng trong quá trình biến đổi hệ từ trạng thái này sang trạng thái khác thông qua các đại lượng đo được như công và nhiệt.

• Trong hình thức luận của nhiệt động học, sự tồn tại của nội năng với tính chất là một hàm trạng thái được chấp nhận như là một tiên đề bao hàm trong nguyên lí I.

1.2. NGUYÊN LÍ I

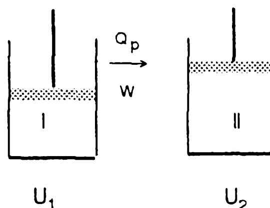
• Đối với mọi hệ nhiệt động đều tồn tại một hàm trạng thái, được gọi là nội năng U, mà trong quá trình biến đổi hệ từ trạng thái (1) sang trạng thái (2), biến thiên nội năng ΔU bằng tổng nhiệt Q và công W trao đổi với môi trường ngoài.

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W \qquad (I.1)$$

(Đối với quá trình vi phân ta có: $dU = \delta Q + \delta W$)

• Ta thấy, nguyên lí I chỉ là một dạng phát biểu của định luật bảo toàn năng lượng với sự chấp nhận nội năng là một hàm trạng thái: từ hệ thức trên, ta thấy đối với hệ cô lập không có sự trao đổi công và nhiệt với môi trường ngoài ($Q = W = 0$) thì biến thiên nội năng $\Delta U = 0$ nghĩa là năng lượng được bảo toàn.

• Để làm ví dụ, người ta thường xét hệ nhiệt động đơn giản nhất gồm một khối khí xác định đựng trong một xi-lanh đóng kín bằng một pit-tông chuyển động tự do, $P = P_{ng} =$ const.



Hình II.1
$U_2 - U_1 = \Delta U = Q + W.$

Ở trạng thái I hệ có nội năng U_1, khi cung cấp cho hệ một nhiệt lượng Q_p nhiệt độ của hệ tăng, khí dãn nở từ thể tích V_1 đến thể tích V_2, từ đó hệ thực hiện một công $W = -P_{ng}(V_2 - V_1)$.

Hệ chuyển sang trạng thái II có nội năng là U_2. Theo nguyên lí I ta có

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_p + W.$$

• Đến đây ta chỉ mới nói đến công cơ học hay công thể tích. Tuy nhiên, công nói đến trong hệ thức II–1 có thể bao gồm cả các loại công khác, thí dụ công điện lực W' = Eq xuất hiện trong một pin điện. Đối với các phản ứng hóa học, công này thường được gọi là công hữu ích. Trong chương II ta chưa cần xét đến loại công này.

1.3. NGUYÊN LÍ I VÀ NHIỆT TRAO ĐỔI. KHÁI NIỆM ENTANPI

1.3.1. Nhiệt đẳng áp, entanpi

• Trong ví dụ trên, vì pit–tông chuyển động tự do nên áp suất P của hệ luôn luôn bằng áp suất khí quyển và không đổi, $P_1 = P_2 =$ const. Nhiệt trao đổi trong quá trình này gọi là nhiệt đẳng áp Q_p.

Như đã biết, hệ thực hiện một công $W = -P(V_2 - V_1)$.

Theo nguyên lí I:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_p - P(V_2 - V_1)$$

do đó: $Q_p = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1 = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$

Với định nghĩa:

$$\mathbf{H = U + PV} \text{ ta có } \mathbf{Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H} \qquad \text{(II.2)}$$

Đại lượng H = U + PV là tổ hợp của các đại lượng trạng thái nên cũng là một đại lượng trạng thái và được gọi là **entanpi**. Ứng với một trạng thái xác định, H có một giá trị xác định. Cũng như nội năng U, entanpi H là hàm của các biến số trạng thái nên còn được gọi là hàm trạng thái (H cũng được tính ra đơn vị năng lượng).

• Từ II.1 ta thấy **nhiệt đẳng áp Q_p bằng biến thiên entanpi của hệ,** vì vậy trong các quá trình đẳng áp người ta thường thay Q_p bằng ΔH ($\Delta H = \Delta U + P\Delta V$).

Đối với một quá trình biến đổi vi phân ta cũng có $\delta Q_p = dH$.

• Vì vậy, đối với trường hợp nhiệt dung mol C_p không đổi, ứng với các công thức (I.15): $C_p = \dfrac{Q_P}{n\Delta T}$ và (I.20): $Q_p = nC_p\Delta T$ ta cũng có:

$$C_p = \frac{\Delta H}{n\Delta T} \quad (II.3) \text{ và } \Delta H = nC_p(T_2 - T_1) \quad (II.4).$$

• Đối với trường hợp C_p biến thiên theo nhiệt độ, các công thức (I.17) và I.21) có thể được viết dưới dạng:

$$C_p = \frac{dH}{ndT} \quad (II.5) \quad \text{và} \quad \Delta H = n\int_{T_1}^{T_2} C_p\, dT \quad (II.6)$$

1.3.2. Nhiệt đẳng tích

• Trong ví dụ trên, nếu ta dùng một chốt giữ cho pit-tông đứng yên để thể tích V không đổi ($V_2 = V_1$) thì quá trình biến đổi của hệ là quá trình biến đổi đẳng tích và nhiệt trao đổi là **nhiệt đẳng tích** Q_v.

Theo nguyên lí I: $\Delta U = Q_v + W$. Tuy nhiên, vì $\Delta V = 0$ nên $W = 0$ và do đó: $Q_v = \Delta U$.

Ta thấy, **nhiệt đẳng tích bằng biến thiên nội năng của hệ**. Trong trường hợp này nhiệt cung cấp hoàn toàn được sử dụng làm tăng nội năng của hệ.

Đối với quá trình biến đổi vi phân ta cũng có $\delta Q_v = dU$.

• Vì vậy đối với trường hợp nhiệt dung mol không đổi, các công thức (I.16): $C_v = \frac{Q_v}{n\Delta T}$ và (I.20) $Q_v = nC_v\Delta T$ có thể được viết dưới dạng $C_v = \frac{\Delta U}{n\Delta T}$ (II.7) và $\Delta U = nC_v(T_2 - T_1) = nC_v\Delta T$ (II.8)

• Đối với trường hợp nhiệt dung biến thiên theo nhiệt độ, các công thức (I.18): $C_v = \frac{\delta Q_v}{ndT}$ và (I.21) $Q_v = n\int_{T_1}^{T_2} C_v\, dT$ có thể được viết dưới dạng:

$$C_v = \frac{dU}{ndT} \quad (II.9) \quad \text{và} \quad \Delta U = n\int_{T_1}^{T_2} C_v\, dT \quad (II.10)$$

1.4. NGUYÊN LÍ I VÀ KHÍ LÍ TƯỞNG

1.4.1. Công thức Meyer

Từ định nghĩa: $H = U + PV$

ta có: $dH = dU + d(PV)$

thay PV bằng RT ta được: $dH = dU + RdT$

Từ II.5 và II.9 ta có: $C_p dT = C_v dT + RdT$

hay $(C_p - C_v)dT = RdT$

Ta suy ra: $C_p - C_v = R$ (II.11)

1.4.2. Định luật Joule

Từ kết quả thực nghiệm (thí nghiệm dãn nở Joule về khí lí tưởng) Joule đưa ra định luật:

Nội năng cũng như entanpi của khí lí tưởng không phụ thuộc vào thể tích và áp suất mà chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

Định luật này còn được gọi là định luật Joule - Gay Lussac.

2. NHIỆT HÓA HỌC

2.1. NHIỆT PHẢN ỨNG

• Trong một phản ứng hóa học, hệ phản ứng thường thu nhiệt hay phát nhiệt. Nhiệt phản ứng là nhiệt trao đổi giữa hệ phản ứng và môi trường ngoài.

Theo quy ước chung, nhiệt phản ứng được ghi với dấu + nếu phản ứng là thu nhiệt, được ghi với dấu - nếu phản ứng là phát nhiệt.

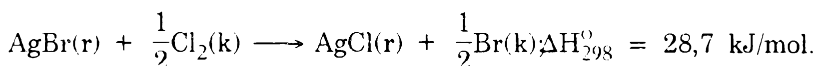
• Cũng như trong trường hợp chung, khi phản ứng xảy ra ở điều kiện thể tích không đổi, nhiệt phản ứng được gọi là nhiệt đẳng tích Q_v và như ta đã biết $Q_v = \Delta U$, khi phản ứng xảy ra trong điều

kiện áp suất không đổi, nhiệt phản ứng là nhiệt đẳng áp Q_p và $Q_p = \Delta H$.

Trong phòng thí nghiệm, các phản ứng thường được thực hiện dưới áp suất khí quyển không đổi. Vì vậy nhiệt phản ứng thường được ghi là ΔH.

• ΔH là biến thiên entanpi của phản ứng nhưng thường được gọi là entanpi phản ứng hay nhiệt phản ứng (nhưng ta cần nhớ đây là nhiệt đẳng áp). Khi nói đến entanpi của một phản ứng người ta ghi rõ phương trình của phản ứng ấy cùng với trạng thái của các chất tham gia phản ứng.

Thí dụ:



$$AgBr(r) + \frac{1}{2}Cl_2(k) \longrightarrow AgCl(r) + \frac{1}{2}Br(k); \Delta H^0_{298} = 28{,}7 \text{ kJ/mol.}$$

• Trạng thái nhiệt động của một chất được đặc trưng bằng áp suất P và nhiệt độ T của chất đó. Theo quy ước quốc tế, **trạng thái chuẩn** của một chất là trạng thái của chất đó ở áp suất $P^0 = 1$ atm và nếu chất đó là một chất khí thì khí đó là khí lí tưởng.

• ΔH^0 (với dấu ^{0}) được gọi là **entanpi chuẩn của phản ứng** khi các chất tham gia phản ứng đều ở trạng thái chuẩn nói trên.

Nhiệt độ của phản ứng được ghi riêng (ở dưới kí hiệu ΔH). Trong các bảng dữ liệu, giá trị của ΔH cũng như giá trị của các đại lượng nhiệt động khác thường được quy đổi về nhiệt độ T = 298K.

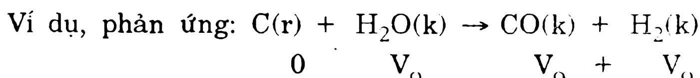
• Khi nói biến thiên entanpi ΔH của phản ứng người ta hiểu đó là: $\Delta H = H_2 - H_1$, trong đó H_1 là entanpi của trạng thái đầu (khi chưa phản ứng) và H_2 là entanpi của trạng thái cuối (sau phản ứng) và phản ứng được giả thiết là phản ứng hoàn toàn (sau phản ứng hệ chỉ có các sản phẩm với tỉ lượng hợp thức ghi trong phương trình).

2.2. QUAN HỆ GIỮA NHIỆT PHẢN ỨNG ĐẲNG TÍCH VÀ NHIỆT PHẢN ỨNG ĐẲNG ÁP

• Ta đã biết, công trao đổi liên quan đến biến thiên thể tích của hệ.

Trong quá trình đẳng tích, vì thể tích V không đổi nên công trao đổi bằng không. Trong quá trình đẳng áp, công (cơ học) trao đổi sẽ khác không nếu có sự biến thiên thể tích của hệ.

Tuy nhiên, ta lưu ý rằng, so với thể tích mol của các chất khí thì thể tích mol của các chất rắn và lỏng (pha ngưng tụ) thì rất nhỏ không đáng kể và do đó thể tích của các chất rắn và lỏng cũng như biến thiên thể tích của chúng trong các phản ứng hóa học được coi bằng không. Vì vậy, khi xét công cơ học ta chỉ cần chú ý đến biến thiên thể tích của các chất khí tham gia phản ứng.



Ví dụ, phản ứng: $C(r) + H_2O(k) \rightarrow CO(k) + H_2(k)$

$$0 \quad V_o \quad V_o + V_o$$

Thể tích của cacbon rắn được coi bằng không. Như vậy, đối với phản ứng này ta có:

$$\Delta V = V_2 - V_1 = (2 - 1)V_o.$$

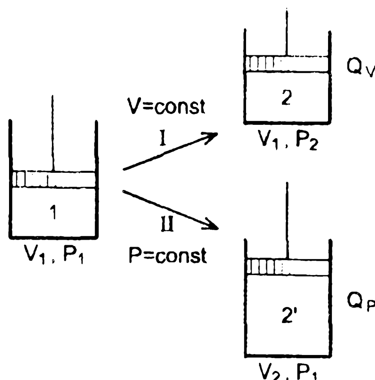
• Một cách đại cương ta xét một phản ứng bất kì tiến hành trong hai điều kiện khác nhau: đẳng tích (I), đẳng áp (II) (hình II.2).

Gọi (1) là trạng thái của hệ khi chưa phản ứng

(2) là trạng thái của hệ sau khi phản ứng trong điều kiện đẳng tích

(2') là trạng thái của hệ sau phản ứng trong điều kiện đẳng áp

n_1 là số mol khí của chất phản ứng



Hình II.2. Quan hệ giữa Q_V và Q_P

n_2 là số mol khí của sản phẩm.

Từ phương trình trạng thái của khí lí tưởng PV = nRT ta có:

(1) $$H_1 = U_1 + P_1V_1 = U_1 + n_1RT$$

(2) $$H_2 = U_2 + P_2V_1 = U_2 + n_2RT$$

(2') $$H_{2'} = U_{2'} + P_1V_{2'} = U_{2'} + n_2RT$$

Như ta đã biết:

$$Q_v = \Delta U = U_2 - U_1 \quad (a)$$

$$Q_p = \Delta H = H_{2'} - H_1 = U_{2'} - U_1 + (n_2 - n_1)RT \quad (b)$$

Vì nội năng của khí lí tưởng không phụ thuộc vào áp suất và thể tích nên $U_2 = U_{2'}$ và từ (b) ta có:

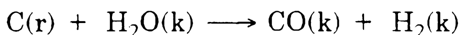
$$Q_p = U_2 - U_1 + (n_2 - n_1)\ RT \quad (c)$$

Trừ (c) với (a) ta được:

$$\mathbf{Q_p - Q_v = (n_2 - n_1)\ RT = \Delta nRT} \quad (II.12)$$

hay $$\mathbf{\Delta H - \Delta U = \Delta nRT} \quad (II.13)$$

Ứng dụng 1. Xét phản ứng



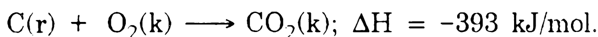
$$C(r) + H_2O(k) \longrightarrow CO(k) + H_2(k)$$

được nói ở trên. Hãy tính $Q_p - Q_v$ (phản ứng xảy ra ở t=25°C).

- $n_1 = 1$, $n_2 = 2 \longrightarrow \Delta n = 2 - 1 = 1$

Từ đó: $Q_p - Q_v = \Delta nRT = 1\ RT = 1.8,31.298 =$ **2476,4 J**

Ứng dụng 2. Xét phản ứng:



$$C(r) + O_2(k) \longrightarrow CO_2(k);\ \Delta H = -393\ kJ/mol.$$

Hãy tính Q_v.

- Trong phản ứng này $n_1 = 1$, $n_2 = 1$ do đó $\Delta n = 0$

$Q_v = \Delta U = \Delta H - \Delta nRT = \Delta H - o.RT = \Delta H = -393$ kJ/mol

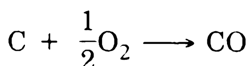
$\mathbf{Q_v} = \Delta U = -393$ kJ/mol

2.3. ĐỊNH LUẬT HESS

2.3.1. Định luật

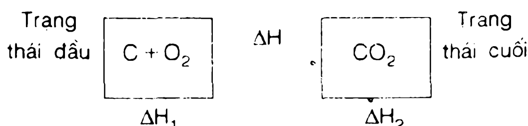
Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng xảy ra ở một áp suất không đổi hay một thể tích không đổi chỉ phụ thuộc vào trạng thái của các chất phản ứng đầu và trạng thái của các sản phẩm cuối mà không phụ thuộc vào các giai đoạn trung gian.

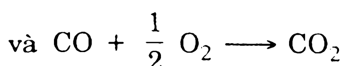
Ví dụ: Phản ứng tạo thành CO_2 từ C và O_2 có thể tiến hành theo hai cách khác nhau: hoặc là tiến hành trực tiếp: $C + O_2 \longrightarrow CO_2$ với nhiệt đẳng áp là ΔH hay là qua hai giai đoạn:



$$C + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO$$

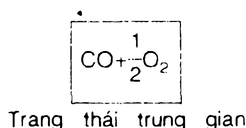
với nhiệt đẳng áp ΔH_1





và $CO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_2$

với nhiệt đẳng áp ΔH_2



Trạng thái trung gian

Vì hai cách đó cùng xuất phát từ trạng thái đầu và cùng đi đến trạng thái cuối giống nhau nên theo định luật Hess, hiệu ứng nhiệt trong hai con đường đó đều như nhau nghĩa là:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 \qquad (a)$$

• Trong ví dụ này nếu biết ΔH (= -393 kJ/mol) và ΔH_2 (= -283 kJ/mol) ta dễ dàng tính được ΔH_1 (phản ứng này khó xác định nhiệt phản ứng bằng thực nghiệm).

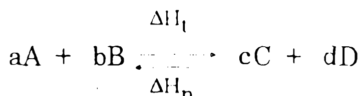
Từ (a) ta có: $\Delta H_1 = \Delta H - \Delta H_2 = -393 - (-283) =$ **-110 kJ/mol.**

• Định luật Hess được công bố năm 1840 trước khi xuất hiện nguyên lí I, tuy nhiên, thực ra định luật Hess chỉ là hệ quả của nguyên lí I áp dụng trong trường hợp áp suất không đổi hoặc thể

tích không đổi[1]. Thực vậy, như ta đã biết nếu P = const thì Q_p = ΔH hay nếu V = const thì Q_v = ΔU và mặt khác như chúng ta cũng đã biết U và H là các hàm trạng thái nên biến thiên ΔH cũng như ΔU của chúng chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối mà không phụ thuộc vào các trạng thái trung gian.

2.3.2. Hệ quả

- Xét phản ứng thuận và phản ứng nghịch



Trong một chu trình khép kín nghĩa là sau khi tiến hành phản ứng thuận hệ lại trở về trạng thái đầu bằng phản ứng nghịch thì tổng biến thiên các hàm trạng thái đều bằng không. Do đó ta có: $\Delta H_t + \Delta H_n = 0$ hay $\Delta H_t = -\Delta H_n$.

Điều đó có nghĩa là, **về trị số tuyệt đối hiệu ứng nhiệt của phản ứng nghịch bằng hiệu ứng nhiệt của phản ứng thuận nhưng có dấu ngược lại**.

Thí dụ, phản ứng $C + O_2 \longrightarrow CO_2$, ΔH = -393 kJ/mol là phản ứng phát nhiệt, ngược lại, phản ứng $CO_2 \longrightarrow C + O_2$, ΔH = 393 kJ/mol là phản ứng thu nhiệt.

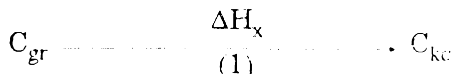
- **Chú ý**: Khi áp dụng định luật Hess ta cần lưu ý là: các quá trình khác nhau phải cùng xuất phát từ trạng thái đầu và cùng đi đến trạng thái cuối. Vì vậy các quá trình trung gian phải cùng chiều và hướng theo hướng đó. nếu có quá trình trung gian nào ngược chiều thì cần phải áp dụng hệ quả nói trên để đổi chiều của phản ứng này.

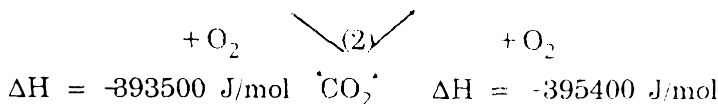
---

(1) Nguyên lí I, vì vậy còn được phát biểu dưới dạng sau đây được gọi là nguyên lí trạng thái đầu và trạng thái cuối. Trong quá trình biến đổi hệ từ trạng thái đầu đến trạng thái cuối, tổng năng lượng trao đổi: Q + W không đổi và không phụ thuộc vào các trạng thái trung gian.

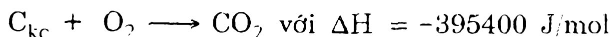
Ứng dụng: Biết rằng khi đốt cháy graphit nhiệt tỏa ra là 393.5 kJ/mol ($\Delta H = -393500$ J/mol), khi đốt cháy kim cương nhiệt tỏa ra là 395,4kJ/mol ($\Delta H = -395400$ J/mol). Hãy tính nhiệt chuyển hóa từ graphit sang kim cương.

- Trạng thái đầu là C_{gr}, trạng thái cuối là C_{kc}





Trong cách thứ hai, phản ứng



$$C_{kc} + O_2 \longrightarrow CO_2 \text{ với } \Delta H = -395400 \text{ J/mol}$$

có chiều ngược với hướng đó, vì vậy ta phải đổi chiều thành phản ứng $CO_2 \longrightarrow C_{kc} + O_2$ với $\Delta H_2 = +395400$ J/mol.

Áp dụng định luật Hess:

$$\Delta H_x = -39500 + 395400 = 1900 \text{ J/mol}.$$

Vì ΔH_2 có dấu + nên phản ứng chuyển hóa $C_{gr} \longrightarrow C_{kc}$ là phản ứng thu nhiệt, kim cương có năng lượng cao hơn graphit nên kém bền hơn.

2.4. SỰ PHỤ THUỘC CỦA NHIỆT PHẢN ỨNG VÀO NHIỆT ĐỘ

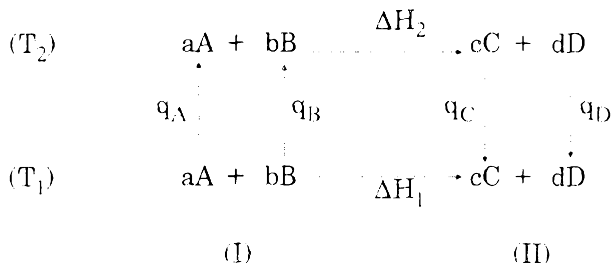
Định luật Kirchhoff

- Với giả thiết, ta đã biết nhiệt phản ứng ở nhiệt độ T_1, trong mục này ta xét cách xác định nhiệt phản ứng ở nhiệt độ T_2.

Giả thiết ta có phản ứng $aA + bB \longrightarrow cC + dD$ ở nhiệt độ T_1 nhiệt phản ứng (đẳng áp) là ΔH_1. Trước hết ta đưa các chất đầu A và B lên nhiệt độ T_2, cho phản ứng xảy ra ở nhiệt độ T_2 (gọi ΔH_2 là nhiệt phản ứng ở nhiệt độ này) và sau đó ta lại đưa các sản phẩm C và D về nhiệt độ T_1.

Gọi q_A, q_B lần lượt là nhiệt lượng cần thiết để đưa a mol chất A và b mol chất B từ nhiệt độ T_1 lên nhiệt độ T_2.

Gọi q_C, q_D lần lượt là nhiệt lượng mà c mol chất C, d mol chất D tỏa ra khi được đưa từ nhiệt độ T_2 xuống nhiệt độ T_1.



(I) (II)

Coi I là trạng thái đầu, II là trạng thái cuối, từ định luật Hess ta có:

$\Delta H_1 = q_A + q_B + \Delta H_2 + q_C + q_D = \Delta H_2 + q_A + q_B + q_C + q_D$ (a)

• Trước hết ta xét trường hợp mà **nhiệt dung các chất được coi là không đổi**.

Áp dụng công thức I.20 hay II.4 ta tính được q_A, q_B, q_C, q_D.

$$q_A = aC_p(A)(T_2 - T_1);\ q_B = bC_p(B)(T_2 - T_1)$$

$$q_C = cC_p(C)(T_1 - T_2) = -cC_p(C)(T_2 - T_1)$$

$$q_D = -dC_p(D)(T_2 - T_1)$$

Từ (a) ta có $\Delta H_2 = \Delta H_1 - q_A - q_B - q_C - q_D$

hay $\Delta H_2 = \Delta H_1 + cC_p(C)(T_2 - T_1) + dC_p(D)(T_2 - T_1)$
$- aC_p(A)(T_2 - T_1) - bC_p(B)(T_2 - T_1)$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + [cC_p(C) + dC_p(D) - aC_p(A) - bC_p(B)](T_2 - T_1)$$

Cuối cùng ta có: $\boxed{\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p(T_2 - T_1)}$ (II.14)

• Tiếp theo ta xét trường hợp mà **nhiệt dung các chất biến thiên theo nhiệt độ** ($C_p = a + bT = cT^2$).

Áp dụng công thức II.21 hay II.6 ta có:

$$q_A = \int_{T_1}^{T_2} aC_p(A)dT \quad , \quad q_B = \int_{T_1}^{T_2} bC_p(B)dT,$$

$$q_C = \int_{T_2}^{T_1} cC_p(C)dT = -\int_{T_1}^{T_2} cC_p(C)dT$$

và $$q_D = -\int_{T_1}^{T_2} dC_p(D)dT$$

Từ (a) ta có: $\Delta H_2 = \Delta H_1 - q_A - q_B - q_C - q_D$ hay

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \left[cC_p(C) + dC_p(D) - aC_p(A) - bC_p(B) \right] dT$$

hay $$\boxed{\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT} \qquad (II.15)$$

- Trong cả hai trường hợp ta đều có

$$\Delta C_p = [cC_p(C) + dC_p(D)] - [aC_p(A) + bC_p(B))]$$

ΔC_p như vậy là tổng nhiệt dụng của các chất cuối (sản phẩm) trừ đi tổng nhiệt dung của các chất đầu (chất phản ứng).

- Các hệ thức II.14, II.15 diễn tả nội dung của **định luật Kirchhoff** (Kiêcsôp) được Kirchhoff tìm ra năm 1858. Ta thấy định luật Kirchhoff thực ra là hệ quả trực tiếp của nguyên lí I.

Ứng dụng 1. Xét phản ứng $H_2(k) + \frac{1}{2}O_2(k) \longrightarrow H_2O(k)$,

$$\Delta H^o_{298} = -241{,}8 \text{ kJ/mol}.$$

Nhiệt dung mol của các chất được coi là không đổi:

$C_p(H_2) = 28{,}84$ J/mol; $C_p(O_2) = 29{,}37$ J/mol;

$C_p(H_2O,k) = 33{,}58$ J/mol K.

Tính ΔH tại 100^oC.

• $\Delta C_p = 33{,}58 - \left(28{,}84 + \frac{29{,}37}{2}\right) = -9{,}94$ J/mol K.

$\Delta H(373) = \Delta H(298) + \Delta C_p(373 - 298)$

$= -241{,}8 + (-9{,}94.10^{-3})(373 - 298)$

$\Delta H(373) = -242{,}57$ kJ/mol.

Ứng dụng 2. Cũng như bài toán trên nhưng có chú ý đến sự biến thiên của nhiệt dung theo nhiệt độ: Cho biết:

$C_p(H_2) = 29{,}07 - 0{,}836.10^{-3}T + 20{,}1.10^{-7}T^2$ (J/mol K)

$C_p(O_2) = 25{,}72 + 12{,}98.10^{-3}T - 38{,}6.10^{-7}T^2$ (J/mol K)

$C_p(H_2O\ k) = 30{,}36 + 9{,}61.10^{-3}T + 11{,}8.10^{-7}$ (J/mol K)

• $\Delta C_p = C_p(H_2O) - (C_p(H_2) + \frac{1}{2}C_p(O_2))$

$= (30{,}36 - 29{,}07 - 12{,}86) + (9{,}61 + 0{,}836 - 6{,}49).10^{-3}T$

$+ (11{,}8 - 20{,}1 + 19{,}3).10^{-7}\ T^2$

$= -11{,}57 + 3{,}956.10^{-3}T + 11.10^{-7}\ T^2$

$$\Delta H(373) = \Delta H(298) + \int_{298}^{273}(-11{,}57T + 3{,}956.10^{-3}T + 11.10^{-7}T^2)dT$$

$$= \Delta H(298) + (-11{,}57T + 1{,}978.10^{-3}T^2 + 3{,}66.10^{-7}T^3)\Big|_{298}^{373}$$

$= -241{,}8.10^3 + [(-11{,}57.75 + 1{,}978.10^{-3}(373^2 - 298^2)$

$+ 3{,}66.10^{-7}(373^3 - 298^3)]$

$= -241{,}8 - 868.10^{-3} + 99{,}5.10^{-3} + 9{,}3.10^{-3} = -242{,}6$ kJ/mol

$\Delta H(373) = -242{,}6$ kJ/mol.

2.5. SINH NHIỆT, THIÊU NHIỆT. QUAN HỆ GIỮA SINH NHIỆT, THIÊU NHIỆT VÀ NHIỆT PHẢN ỨNG

2.5.1. Sinh nhiệt

• Một cách đại cương người ta hiểu: sinh nhiệt của một hợp chất là hiệu ứng nhiệt của phản ứng tạo thành hợp nhất đó từ các đơn chất.

Vì nhiệt phản ứng thường là nhiệt đẳng áp nên sinh nhiệt thường được gọi là entanpi tạo thành và được kí hiệu là ΔH_s hay ΔH_f.

• Khi nói đến sinh nhiệt người ta thường nói đến sinh nhiệt chuẩn.

. **Sinh nhiệt chuẩn** của một hợp chất là hiệu ứng nhiệt của phản ứng tạo thành hợp chất đó từ các đơn chất trong các điều kiện sau:

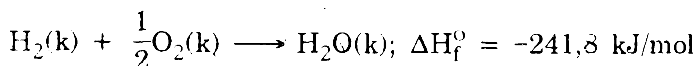
– Các đơn chất và hợp chất tạo thành đều ở trạng thái (trạng thái nhiệt động) chuẩn (P^o = 1 atm, nếu là chất khí thì khí đó là khí lí tưởng). – Trạng thái (vật lí) của đơn chất là trạng thái bền nhất ở áp suất P^o = 1 atm và nhiệt độ T = 298 K.

(Quy ước bổ sung dưới áp dụng riêng cho các đơn chất trong phản ứng tạo thành các hợp chất).

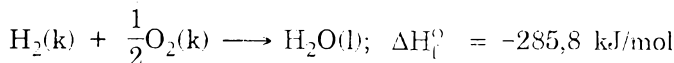
Với quy ước đó thì hiđro, nitơ, clo, oxi ở trạng thái khí, brom ở trạng thái lỏng, cacbon ở dạng graphit (không phải là kim cương), sunfua ở dạng trực thoi (không phải là đơn tà), còn các hợp chất tạo thành có thể ở những trạng thái khác nhau (nhưng phải ghi rõ trạng thái đó).

• Sinh nhiệt chuẩn hay entanpi tạo thành chuẩn được kí hiệu là ΔH_s^o hay ΔH^o_f.

Thí dụ: $C_{gr} + O_2(k) \longrightarrow CO_2(k); \quad \Delta H_f^o = -393{,}5$ kJ/mol



$$H_2(k) + \frac{1}{2}O_2(k) \longrightarrow H_2O(k); \; \Delta H_f^o = -241{,}8 \text{ kJ/mol}$$



$$H_2(k) + \frac{1}{2}O_2(k) \longrightarrow H_2O(l);\quad \Delta H^o_f = -285,8 \text{ kJ/mol}$$

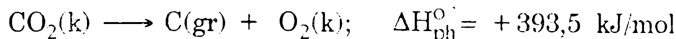
Với định nghĩa trên thì sinh nhiệt của tất cả các đơn chất ở trạng thái chuẩn đều bằng 0. Nhiệt chuyển trạng thái của các đơn chất từ trạng thái bền lên trạng thái không bền ở P^o = 1 atm và T = 298 K cũng thường được coi là sinh nhiệt của đơn chất ở trạng thái không bền, thí dụ: $Br_2(k)$, ΔH^o_f = 20,9 kJ/mol

(Sinh nhiệt của các chất được ghi trong bảng phụ lục).

- Phản ứng nghịch của phản ứng tạo thành được gọi là phản ứng phân hủy. **Biến thiên entanpi của phản ứng tạo thành và biến thiên entanpi của phải ứng phân hủy có trị số tuyệt đối giống nhau nhưng có dấu khác nhau**. Ví dụ:



$$C(gr) + O_2(k) \rightarrow CO_2(k);\quad \Delta H^o_f = -393,5 \text{ kJ/mol}$$



$$CO_2(k) \longrightarrow C(gr) + O_2(k);\quad \Delta H^o_{ph} = +393,5 \text{ kJ/mol}$$

- **Ghi chú:**

Như ta đã biết, cũng như nội năng, entanpi của các chất không xác định được bằng thực nghiệm. Người ta chỉ nói đến giá trị của ΔU, của ΔH nghĩa là chỉ nói đến giá trị của biến thiên nội năng biến thiên entanpi.

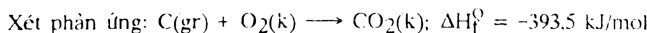
Khi xét về sinh nhiệt, ta cũng đã biết sinh nhiệt của các đơn chất ở trạng thái chuẩn và ở nhiệt độ 298 K đều bằng không.

$\Delta H^o_f(O_2) = 0$; $\Delta H^o_f(\text{graphit}) = 0$; $\Delta H^o_f(I_2,r) = 0$.

Từ đó, mới đây người ta đưa ra một quy ước coi entanpi của các chất đó ở trạng thái chuẩn và ở nhiệt độ 298 K đều bằng không:

$H^o_{298}(O_2) = 0$; H^o_{298} (graphit) = 0; $H^o_{298}(I_2,r) = 0$

và từ mốc "không" đó người ta thành lập một thang entanpi quy ước cho các chất.



Xét phản ứng: $C(gr) + O_2(k) \longrightarrow CO_2(k)$; $\Delta H^o_f = -393,5$ kJ/mol

Trạng thái: 1 2

$$\Delta H^o_f = H_2 - H_1 = H^o_{298}(CO_2) - [H^o_{298}(C) + H^o_{298}(O_2)] = H^o_{298}(CO_2) - [0]$$

hay $\Delta H^o_f(CO_2) = H^o_{298}(CO_2)$

Ta thấy, với quy ước đó, entanpi tuyệt đối của một chất đồng nhất với sinh nhiệt chuẩn của chất đó: $H^o_{298}(CO_2) = -393,5$ kJ/mol.

Trong một số bảng dữ liệu mới, sở dĩ người ta thay ΔH^o_f bằng H^o_{298} là vì lí do đó.

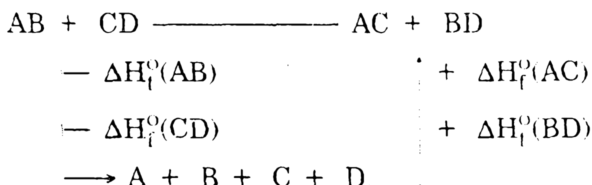
2.5.2. Quan hệ giữa sinh nhiệt và nhiệt phản ứng

- Giả dụ ta có phản ứng:



$$AB + CD \longrightarrow AC + BD; \ \Delta H^{o}_{298}$$

trong đó: A, B, C, D là các đơn chất, ΔH^{o}_{298} là nhiệt đẳng áp chuẩn. Ta hình dung có thể tiến hành phản ứng đó theo cách thứ hai bằng cách phân hủy các hợp chất đầu AB, CD thành các đơn chất A, B, C, D rồi lại từ các đơn chất đó ta tổng hợp thành các hợp chất cuối AC, BD.



Gọi $\Delta H^{o}_{f}(AB)$, $\Delta H^{o}_{f}(CD)$, $\Delta H^{o}_{f}(AC)$, $\Delta H^{o}_{f}(BD)$ lần lượt là sinh nhiệt hay entanpi tạo thành chuẩn của các hợp chất AB, CD, AC, BD và lưu ý rằng entanpi phân hủy có dấu ngược với dấu của entanpi tạo thành ($\Delta H^{o}_{ph} = -\Delta H^{o}_{f}$) thì theo định luật Hess ta có:

$$\Delta H^{o}_{298} = [\Delta H^{o}_{f}(AC) + \Delta H^{o}_{f}(BD)] - [\Delta H^{o}_{f}(AB) + \Delta H^{o}_{f}(CD)]$$

hay:

$$\boxed{\Delta H^{o}_{f.u} = \sum \Delta H^{o}_{f}(\text{sản phẩm}) - \sum \Delta H^{o}_{f}\ (\text{chất phản ứng})} \quad (II.16)$$

Từ đó ta có kết quả:

Entanpi chuẩn $\Delta H^{o}_{f.u}$ của một phản ứng hóa học bằng tổng entanpi tạo thành chuẩn của các sản phẩm trừ đi tổng entanpi tạo thành chuẩn của các chất phản ứng.

Ghi chú: Theo quy ước mới thì hệ thức trên có thể viết:

$$\Delta H^{o}_{p.u} = H^{o}_{2} - H^{o}_{1} = \sum H^{o}\ (\text{sản phẩm}) - \sum H^{o}\ (\text{chất phản ứng})$$

Ứng dụng : Tính nhiệt đẳng áp của phản ứng:



$$2NH_3 + \frac{5}{2}O_2 \longrightarrow 2NO + 3H_2O(k);\ \Delta H^o_{f.u}\ ?$$

biết rằng ở 298 K ta có:

$\Delta H^o_f(NO) = 90,3$ kJ/mol; $\Delta H^o_f(NH_3) = -45,9$ kJ/mol;

$\Delta H^o_f(H_2O, k) = -241,8$ kJ/mol.

Theo hệ thức trên ta có:

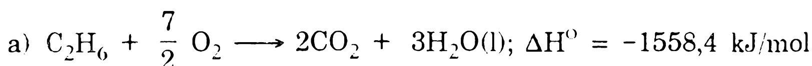
$$\Delta H^o_{p.u} = [2\Delta H^o_f(NO) + 3\Delta H^o_f(H_2O)] - [2\Delta H^o_f(NH_3) + 0]$$

$$\Delta H^o_{f.u} = [2.90,3 + 3(-241,8)] - [-45,9] = \mathbf{453,0\ kJ/mol}$$

2.5.3. Thiêu nhiệt

Thiêu nhiệt (hay nhiệt đốt cháy) là hiệu ứng nhiệt của phản ứng oxi hóa một hợp chất hay một đơn chất bằng oxi phân tử tạo thành các sản phẩm bền nhất ở điều kiện chuẩn. Người ta thường nói đến thiêu nhiệt của các hợp chất hữu cơ, chủ yếu là các hidrocacbon. Trong phản ứng cháy, các hợp chất hữu cơ được oxi hóa thành CO_2 và H_2O cùng các sản phẩm phụ khác.

Thí dụ:



a) $C_2H_6 + \frac{7}{2}O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O(l);\ \Delta H^o = -1558,4$ kJ/mol



b) $C_{gr} + O_2 \longrightarrow CO_2;\qquad \Delta H^o = -392,5$ kJ/mol

Ta thấy đơn chất (C, H_2) không có sinh nhiệt nhưng có thiêu nhiệt. Nhiệt phản ứng của (b) là thiêu nhiệt của C nhưng đồng thời cũng là sinh nhiệt của CO_2.

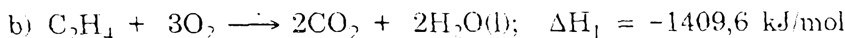
2.5.4. Quan hệ giữa thiêu nhiệt và nhiệt phản ứng

Một cách cụ thể, ta xét phản ứng:



a) $C_2H_4 + H_2 \longrightarrow C_2H_6;\ \Delta H_x$

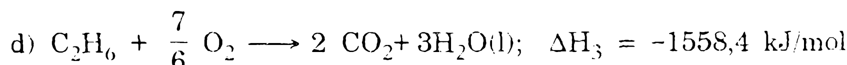
Ta liên hệ phản ứng này với các phản ứng cháy sau đây:



b) $C_2H_4 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O(l)$; $\Delta H_1 = -1409{,}6$ kJ/mol

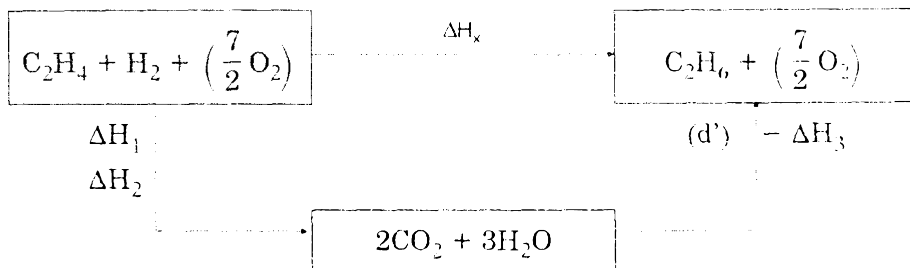


c) $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow H_2O(l)$; $\Delta H_2 = -285{,}8$ kJ/mol



d) $C_2H_6 + \frac{7}{6} O_2 \longrightarrow 2\ CO_2 + 3H_2O(l)$; $\Delta H_3 = -1558{,}4$ kJ/mol

Các phản ứng trên liên hệ với nhau bằng sơ đồ sau:



Vì phản ứng (d') ngược với phản ứng cháy (d) nên phải có dấu ngược lại :

Áp dụng định luật Hess ta có:

$$\Delta H_x = (\Delta H_1 + \Delta H_2) - \Delta H_3$$

Ta dễ dàng thấy:

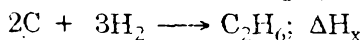
Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng hóa học bằng tổng thiêu nhiệt của các chất phản ứng (chất đầu) trừ đi tổng thiêu nhiệt của các sản phẩm (chất cuối).

$$\Delta H_x = \sum \Delta H_{tn}(\text{đầu}) - \sum \Delta H_{tn}(\text{cuối}) \qquad (II.17)$$

Áp dụng vào phản ứng trên ta được:

$\Delta H_x = (-1409{,}6 - 285{,}8) - (-1558{,}4) =$ **137 kJ/mol**

Ứng dụng : Tính sinh nhiệt của C_2H_6:

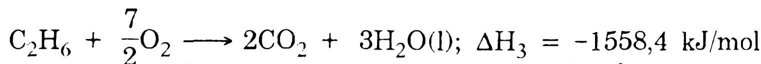


$$2C + 3H_2 \longrightarrow C_2H_6;\ \Delta H_x$$

Cho biết: $\Delta H_f^o(CO_2) = -393,5$ kJ/mol;

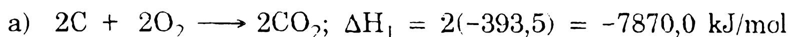
$\Delta H_f^o(H_2Ol) = -285,8$ kJ/mol và

thiêu nhiệt của C_2H_6:

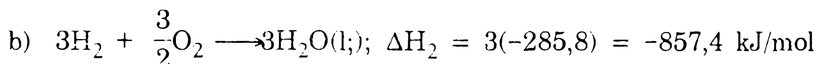


$$C_2H_6 + \frac{7}{2}O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O(l);\ \Delta H_3 = -1558,4 \text{ kJ/mol}$$

• Xét phản ứng của các chất đầu:



a) $2C + 2O_2 \longrightarrow 2CO_2;\ \Delta H_1 = 2(-393,5) = -7870,0$ kJ/mol



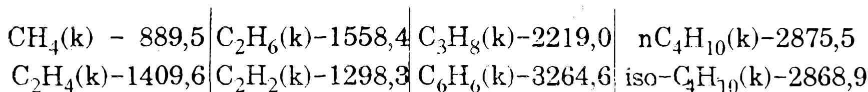
b) $3H_2 + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow 3H_2O(l;);\ \Delta H_2 = 3(-285,8) = -857,4$ kJ/mol

Áp dụng quy tắc trên ta có:

$\Delta H_x = (-787,0 - 857,4) - (-1558,4) =$ **-86 kJ/mol**

• Dưới đây là thiêu nhiệt của một số hợp chất và giá trị gần đúng về năng suất tỏa nhiệt của một số nhiên liệu.

Thiêu nhiệt: ΔH^o_{298} [kJ/mol]



CH_4(k) − 889,5	C_2H_6(k)−1558,4	C_3H_8(k)−2219,0	nC_4H_{10}(k)−2875,5
C_2H_4(k)−1409,6	C_2H_2(k)−1298,3	C_6H_6(k)−3264,6	iso−C_4H_{10}(k)−2868,9

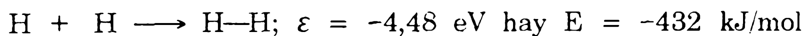
Năng suất tỏa nhiệt [kJ/kg].

Than 33500; dầu hỏa 45980; ét xăng 48100; cồn 27170

2.6. NĂNG LƯỢNG LIÊN KẾT QUAN HỆ GIỮA NĂNG LƯỢNG LIÊN KẾT VÀ NHIỆT PHẢN ỨNG

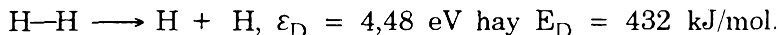
2.6.1. Năng lượng liên kết

• Một cách chính xác, năng lượng liên kết phải được hiểu là năng lượng được giải phóng trong quá trình hình thành các liên kết. Theo quy ước chung, năng lượng được giải phóng phải được biểu thị bằng một trị số âm, ví dụ:



$$H + H \longrightarrow H{-}H;\ \varepsilon = -4{,}48 \text{ eV hay } E = -432 \text{ kJ/mol}$$

Ngược lại, năng lượng cần cung cấp để phá vỡ liên kết được gọi là năng lượng phân li liên kết. Năng lượng phân li liên kết có giá trị tuyệt đối bằng giá trị tuyệt đối của năng lượng liên kết nhưng có dấu ngược lại, ví dụ:



$$H{-}H \longrightarrow H + H,\ \varepsilon_D = 4{,}48 \text{ eV hay } E_D = 432 \text{ kJ/mol.}$$

Tuy nhiên, ít lâu nay người ta quen biểu thị năng lượng liên kết bằng các trị số dương. Điều đó có nghĩa là, khi nói **năng lượng liên kết** người ta hiểu đó là năng lượng phân li liên kết.

• Thực ra, mỗi loại liên kết, thí dụ liên kết C–H, trong các phân tử khác nhau (thí dụ trong CH_4 và trong C_2H_6) thì khác nhau. Tuy nhiên, từ sự tổng hợp các dữ liệu thực nghiệm, người ta xác định một giá trị trung bình về năng lượng liên kết cho mỗi loại liên kết và áp dụng chung cho các phân tử, thí dụ đối với liên kết C–H, giá trị đó bằng 418,4 kJ/mol.

Dưới đây là bảng năng lượng liên kết của một số liên kết thường gặp (bảng II.1) (xác định ở P = 1 atm và T = 298 K).

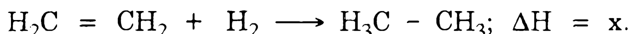
Bảng II.1. **Năng lượng liên kết kJ/mol**

Liên kết A-B	Năng lượng liên kết	Liên kết A-B	Năng lượng liên kết
C-H	418,4	H-H	432,0
C-C	343,4	H-F	562,6
C=C	595,7	H-Cl	431,4
C≡C	811,7	H-Br	365,7
C-O	351,1	H-I	298,4
C=O	761,5	O-H	462,9
C-N	292,9	O=O	493,7
C=N	814,4	N-H	389,1
C≡N	890,3	N-N	159,0
C-F	439,3	N=N	418,4
C-Cl	328,5	N≡N	945,5
C-Br	276,1	F-F	162,9
C-I	238,5	Cl-Cl	242,4
C-S	259,1	I-I	150,9
C=S	476,6	Br-Br	192,7

2.62. Quan hệ giữa năng lượng liên kết và nhiệt phản ứng

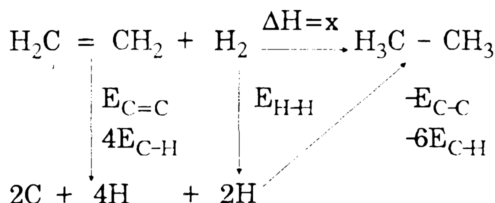
– Xác định nhiệt phản ứng từ năng lượng liên kết

Một cách cụ thể, ta xét phản ứng:



$$H_2C = CH_2 + H_2 \longrightarrow H_3C - CH_3;\ \Delta H = x.$$

Nếu coi các liên kết trong các phân tử ban đầu bị phá vỡ thành các nguyên tử và sau đó, các nguyên tử này lại liên kết với nhau tạo thành các phân tử sản phẩm, ta sẽ có sơ đồ sau:



Theo định luật Hess ta có:

$$\Delta H = E_{C=C} + 4E_{C-H} + E_{H-H} - E_{C-C} - 6E_{C-H}$$

$$= (E_{C=C} + 4E_{C-H} + E_{H-H}) - (E_{C-C} + 6E_{C-H})$$

Từ đó ta có

$\Delta H_{pư} = \sum$năng lượng liên kết vế 1 $- \sum$năng lượng liên kết vế 2

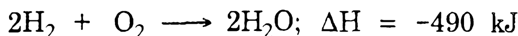
Đối với phản ứng nói trên ta có:

$$\Delta H = x = (597{,}7 + 4.418{,}4 + 432{,}0) - (343{,}4 + 6.418{,}4)$$

$$= \mathbf{-150{,}5\ kJ/mol}.$$

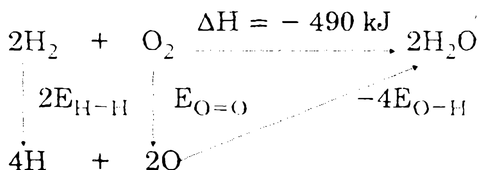
– Xác định năng lượng liên kết từ nhiệt phản ứng

Cùng với nguyên tắc trên, nếu nhiệt phản ứng đã biết, ta có thể xác định một trong các năng lượng liên kết được giả thiết là chưa biết. Một cách cụ thể, ta xét phản ứng:



$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O;\ \Delta H = -490\ kJ$$

Với E_{H-H} = 432 kJ/mol, $E_{O=O}$ = 493,7 kJ/mol ta có thể xác định được năng lượng liên kết O–H trong phân tử H–O–H từ sơ đồ sau:

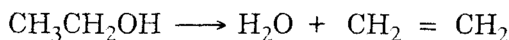


$$\Delta H = 2E_{H-H} + E_{O=O} - 4E_{O=H}$$

hay: $4E_{O-H} = 2E_{H-H} + E_{O=O} - \Delta H$

$$= 2.432 + 493,7 + 490 = 1847,7\ kJ$$

$$E_{O-H} = \frac{1847,7}{4} = \mathbf{461,9\ kJ/mol}$$

> **Ứng dụng**. Xác định ΔH của phản ứng
>
> 
>
>
> • $\Delta H = (5E_{C-H} + E_{C-C} + E_{C-O} + E_{O-H}) - (2E_{O-H} + E_{C=C} + 4E_{C-H})$
>
> $= (5.418,4 + 343,4 + 351,1 + 462,3) - (2.462,3 + 597,7 + 4.418,4)$
>
> $=$ **52,9 kJ/mol**

2.7. NĂNG LƯỢNG MẠNG LƯỚI

2.7.1. Định nghĩa

• Năng lượng mạng lưới của một hợp chất ion kết tinh là năng lượng được giải phóng trong quá trình hình thành một mol phân tử tinh thể từ những ion riêng rẽ.

Theo quy ước chung, năng lượng được giải phóng có dấu –.

Về trị số tuyệt đối, năng lượng này bằng năng lượng cần thiết để phá vỡ một mol phân tử tinh thể thành những ion riêng biệt.

Năng lượng mạng lưới quyết định độ bền, độ hòa tan và nhiều tính chất khác của tinh thể.

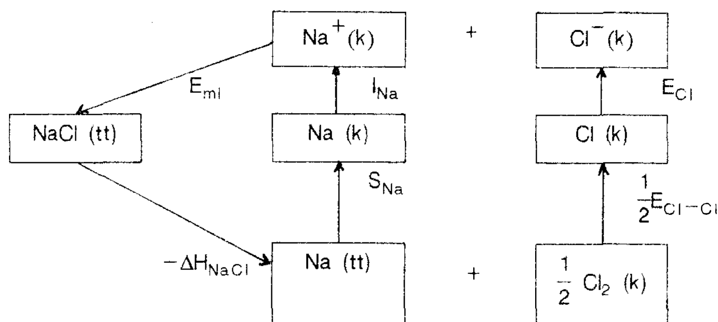
2.7.2. Phương pháp xác định năng lượng mạng lưới

– Chu trình Born – Haber

Sự xác định trực tiếp năng lượng mạng lưới bằng thực nghiệm gặp nhiều khó khăn. Tuy nhiên, người ta có thể liên hệ năng lượng mạng lưới E_{ml} với các dạng năng lượng khác bằng một chu trình rồi từ đó tính ra E_{ml}.

• Để cụ thể hóa ta xét trường hợp NaCl làm ví dụ:

Ta xuất phát từ trạng thái tinh thể NaCl (t.t) và hình dung là sau một số quá trình biến đổi tiếp diễn, NaCl lại trở về trạng thái xuất phát. Sự tiếp diễn khép kín các quá trình biến đổi trên được gọi là chu trình Born – Haber.



Hình II.3. Chu trình Born - Haber.

• Ta đã biết, năng lượng được giải phóng trong quá trình tạo thành tinh thể NaCl từ phản ứng giữa các đơn chất clo (k) và natri (tt) được gọi là entanpi tạo thành ΔH(NaCl). Đối với quá trình ngược lại, (chiều mũi tên) hiệu ứng năng lượng sẽ là –ΔH(NaCl).

– Khi đưa một mol tinh thể Na(tt) sang dạng khí Na(k) ta phải cung cấp một năng lượng S_{Na}, đó chính là năng lượng thăng hoa của natri.

– Đối với Clo, trong quá trình phân li phân tử thành nguyên tử, năng lượng tiêu tốn đối với nửa mol phân tử sẽ là $\frac{1}{2}E_{Cl-Cl}$.

– Khi chuyển natri nguyên tử sang dạng ion Na^+ cũng cần tiêu tốn một năng lượng bằng I_{Na} (I là năng lượng ion hóa) và ngược lại, trong quá trình thu nhận điện tử để trở thành ion Cl^-, một mol nguyên tử clo giải phóng một năng lượng bằng E_{Cl} (E là ái lực điện tử).

– Cuối cùng, như đã biết, trong quá trình hình thành một mol phân tử NaCl tinh thể từ những ion riêng rẽ Na^+ và Cl^- hệ thống tỏa ra một năng lượng bằng E_{ml}.

– Vì sau một chu trình, tổng các biến thiên năng lượng bằng không nên ta sẽ có:

$$-\Delta H_{NaCl} + S_{Na} + I_{Na} + \frac{1}{2}E_{Cl-Cl} + E_{Cl} + E_{ml} = 0$$

hay: $$\mathbf{E_{ml} = \Delta H_{NaCl} - S_{Na} - I_{Na} - \frac{1}{2}E_{Cl-Cl} - E_{Cl}}$$

Từ việc xác định bằng thực nghiệm các biến thiên năng lượng ghi ở vế phải ta sẽ xác định được năng lượng mạng lưới của tinh thể.

• **Công thức Kapustinski**

Ngoài phương pháp Born – Haber, năng lượng mạng lưới còn có thể được tính theo một số công thức lí thuyết. Dưới đây là **công thức Kapustinski**

$$E_{ml} = -1071{,}5 \frac{z_c \cdot z_a \cdot \sum v}{r_a + r_c} \text{ [kJ/mol]}$$

Trong đó z_c, z_a là số điện tích của cation và anion;

r_c, r_a là bán kính của cation và anion tính ra $\mathring{A}$;

$\sum v$ là số ion trong đơn vị công thức

(chẳng hạn, đối với NaCl thì $\sum v = 2$, đối với $CaCl_2$ thì $\sum v = 3$).

Ứng dụng. Xác định năng lượng mạng lưới của NaCl

a) bằng chu trình Born – Haber với các dữ liệu sau đây (tính ra kJ/mol)

$\Delta H_{NaCl} = -402$, $S_{Na} = 109$, $I_{Na} = 496$, $E_{Cl-Cl} = 242$, $E_{Cl} = -361$.

b) bằng công thức Kapustinski với $r_{Na^+} = 0{,}96\text{Å}$,

$r_{Cl^-} = 1{,}81\text{Å}$

a) $E_{ml} = -402 - 109 - 496 - 121 + 361 =$ **765 kJ/mol**

b) $E_{ml} = -1071{,}5 \dfrac{1.1.2}{0{,}96 + 1{,}81} =$ **770 kJ/mol**

Ta thấy hai phương pháp cho các kết quả khá phù hợp.

2.8. NHIỆT HÒA TAN VÀ NHIỆT SONVAT HÓA

2.8.1. Nhiệt hòa tan

• Nhiệt lượng phát ra hay thu vào trong quá trình hòa tan một mol chất tan trong một lượng dung môi đủ lớn được gọi là nhiệt hòa tan (mol) kí hiệu là ΔH_{ht}.

Ví dụ, quá trình hòa tan $CaCl_2$ trong nước là quá trình tỏa nhiệt, $\Delta H_{ht} = -72{,}8$ kJ/mol.

Quá trình hòa tan NH_4NO_3 là quá trình thu nhiệt

$$\Delta H_{ht} = 26{,}4 \text{ kJ/mol}$$

2.8.2. Quá trình hòa tan, sự sonvat hóa

• Nguyên nhân của quá trình hòa tan là sự tương tác giữa dung môi và chất tan. Tương tác này rất đa dạng, có thể là tương tác lưỡng cực – lưỡng cực, ion – lưỡng cực, cầu nối hiđro hay tương tác hóa học.

• Trong các ví dụ vừa nói ở trên, dung môi là nước và chất tan là chất rắn tinh thể. Đó là trường hợp thường gặp và được quan tâm nhiều trong hóa học.

• Trong trường hợp này, tương tác giữa dụng môi và chất tan, trước hết dẫn đến sự phá vỡ mạng lưới tinh thể của chất tan và sau đó là sự hình thành các tập hợp tạo bởi phân tử hay ion chất tan cùng với một số các phân tử dung môi bao quanh.

Các tập hợp này, trong trường hợp chung được gọi là **các son-vat** hay đối với trường hợp dung môi nước được gọi là **các hiđrat**.

Sự hình thành các sonvat hay các hiđrat được gọi là **sự sonvat hóa** hay **sự hiđrat hóa**. Do sự hình thành các hiđrat nên trong dung dịch nước, công thức phân tử hay kí hiệu ion có ghi thêm kí tự aq (aquo = nước), ví dụ: Na^+(aq), Cl^-(aq).

2.8.3. Quan hệ giữa nhiệt hòa tan và nhiệt sonvat hóa

• Quá trình phá vỡ mạng lưới tinh thể luôn luôn là quá trình thu nhiệt và quá trình hiđrat hóa luôn luôn là quá trình tỏa nhiệt. Nếu bỏ qua các hiệu ứng nhỏ như năng lượng khuếch tán các hiđrat trong toàn bộ thể tích của dung dịch thì năng lượng hòa tan được coi là bằng tổng đại số năng lượng phá vỡ mạng lưới tinh thể (ngược dấu với năng lượng mạng lưới) và năng lượng hiđrat hóa hay trong trường hợp chung là năng lượng sonvat hóa các ion hay các phân tử.

Tùy theo tương quan giữa giá trị tuyệt đối của năng lượng mạng lưới và năng lượng sonvat hóa mà quá trình hòa tan của chất cần xét có thể là quá trình thu nhiệt hay quá trình phát nhiệt.

Đối với các chất tan là các hợp chất khí thì ngoài tác dụng sonvat hay hiđrat hóa, dung môi còn có tác dụng phân li phân tử thành các ion (thí dụ $HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$). Tuy nhiên, năng lượng này thường rất nhỏ và trong trường hợp chung, năng lượng hòa tan của các chất khí được quyết định chủ yếu bởi năng lượng hiđrat hay sonvat hóa. Vì vậy quá trình hòa tan của các chất khí thường là quá trình tỏa nhiệt.

- **Ứng dụng**. Đối với LiCl, $E_{ml} = -840$ kJ/mol,

$\Delta H_{hid}(Li^+) = -520$ kJ/mol, $\Delta H_{hid}(Cl^-) = -366$ kJ/mol

Tính năng lượng hòa tan của LiCl trong nước.

- Năng lượng hòa tan:

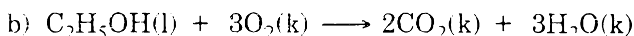
$$\Delta H = +840 + (-520 - 366) = \mathbf{-46\ kJ/mol}$$

quá trình hòa tan LiCl như vậy là quá trình tỏa nhiệt.

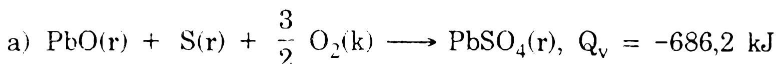
BÀI TẬP

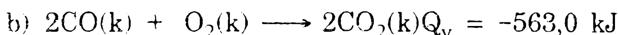
1. Tính hiệu số giữa nhiệt phản ứng đẳng áp và đẳng tích của các phản ứng sau đây xảy ra ở 0^oC


a) $C_2H_4(k) + 3\ O_2(k) \longrightarrow 2CO_2(k) + 2H_2O(k)$


b) $C_2H_5OH(l) + 3O_2(k) \longrightarrow 2CO_2(k) + 3H_2O(k)$

2. Hãy tính nhiệt phản ứng đẳng áp của các phản ứng sau:


a) $PbO(r) + S(r) + \frac{3}{2} O_2(k) \longrightarrow PbSO_4(r)$, $Q_v = -686{,}2$ kJ


b) $2CO(k) + O_2(k) \longrightarrow 2CO_2(k) Q_v = -563{,}0$ kJ

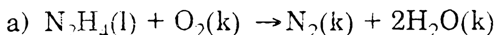
Biết rằng các phản ứng trên xảy ra ở 25^oC.

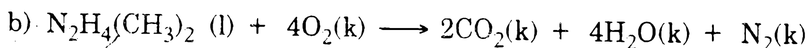
3. Tính entanpi chuẩn ΔH^o của phản ứng nung vôi.


$CaCO_3(r) \longrightarrow CaO(r) + CO_2(k)$

Cho biết $\Delta H_f^o(CO_2,k) = -393{,}5$ kJ/mol

4. Hydrazin và đimetyl hydrazin tác dụng với oxi một cách tự phát và có thể sử dụng làm nhiên liệu cho tên lửa.


a) $N_2H_4(l) + O_2(k) \rightarrow N_2(k) + 2H_2O(k)$


b) $N_2H_4(CH_3)_2\ (l) + 4O_2(k) \longrightarrow 2CO_2(k) + 4H_2O(k) + N_2(k)$

Biết rằng: $\Delta H_f^o(N_2H_4, l) = +50{,}5$ kJ/mol

$$\Delta H_f^o(N_2H_2(CH_3)_2, l) = 42{,}0 \text{ kJ/mol}$$

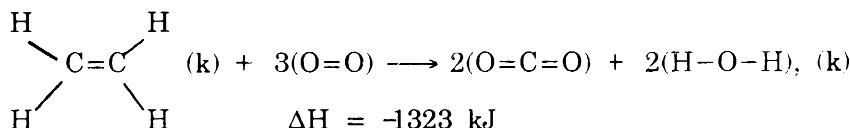
Hãy so sánh nhiệt tỏa ra đối với 1 gam của hai nhiên liệu đó.

Cho biết $\Delta H_f^o(H_2O,k) = -242$ kJ/mol;

$\Delta H_f^o(CO_2,k) = -393,5$ kJ/mol

$\Delta H_f^o(H_2O,l) = -285,8$ kJ/mol

6. Từ thiêu nhiệt của C_2H_4



Hãy tính năng lượng liên kết E(C=C).

Cho biết, năng lượng ΔH (tính ra kJ/mol): C−H (418,4); O=O (493,7), C=O (761,5), O−H (462,9).

7. Ở 25°C phản ứng $Pb + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow PbO$, $\Delta H = 221,5$ kJ

Biết rằng nhiệt dung mol (tính ra J/mol K) của Pb, O_2, PbO lần lượt bằng 27,7; 29,4 và 48,5.

Hãy tính ΔH khi phản ứng xảy ra ở 150°C

ĐÁP SỐ

1a: 0,0; 1b: 4539 J

2a: −689,9 kJ; 2b: −565,5 kJ

3: 178,5 kJ/mol

4: N_2H_4 (16,7 kJ/g); $N_2H_2(CH_3)_2$ (18,15 kJ/g)

5: −3267,4 kJ

6: −573,9 kJ

7: −220,7 kJ.

III. NGUYÊN LÍ II NHIỆT ĐỘNG HỌC, CÂN BẰNG VÀ CHIỀU DIỄN BIẾN CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HÓA HỌC

• Trong chương III, ta đã xét nguyên lí I của nhiệt động học và trên cơ sở của nguyên lí I ta xét hiệu ứng nhiệt của các quá trình hóa học.

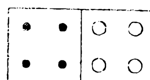
Trong chương này ta xét nguyên lí II, nguyên lí III của nhiệt động học và trên cơ sở của nguyên lí II ta sẽ xét điều kiện cân bằng và chiều diễn biến của các quá trình tự nhiên cũng như của các phản ứng hóa học.

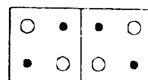
1. NGUYÊN LÍ II NHIỆT ĐỘNG HỌC

1.1. KHÁI NIỆM ENTROPI

• Về ý nghĩa vật lí, entropi là đại lượng đặc trưng cho mức độ hỗn độn phân tử của hệ cần xét.

Mức độ hỗn độn của một hệ càng cao thì entropi của hệ có giá trị càng lớn.





mức độ hỗn độn thấp — mức độ hỗn độn cao

$S_1 < S_2$

•, o đặc trưng cho 2 phân tử khác nhau

• Trong nhiệt động học thống kê người ta liên hệ mức độ hỗn độn của hệ với một đại lượng được gọi là xác suất nhiệt động học W và từ đó đưa ra hệ thức định nghĩa về entropi S được gọi là hệ thức Boltzmann

$$S = k\ln W$$

(W là xác suất nhiệt động học hay độ bội của trạng thái vĩ mô, k = hằng số Boltzmann).

Tuy nhiên, trong khuôn khổ của nhiệt động học kinh điển ta không xét đến hệ thức này.

• Giữa thế kỉ 19, một số nhà bác học đi sâu nghiên cứu về các quá trình dãn, nén tuần hoàn của khí lí tưởng, liên quan đến hoạt động và hiệu suất của các động cơ nhiệt.

• Đối với một chu trình dãn, nén thuận nghịch được gọi là **chu trình Carnot (Cac-nô),** nhà kĩ sư người Pháp đã tìm ra hệ thức $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$(a), trong đó Q_1 là nhiệt lượng mà khối khí thu vào từ nguồn nóng tại nhiệt độ T_1 và Q_2 là nhiệt lượng mà khối khí thải ra nguồn lạnh có nhiệt độ là T_2.

• Vì như ta đã biết, đối với một quá trình khép kín, tổng biến thiên của một hàm trạng thái bất kì đều bằng không (chẳng hạn $\Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$ hay $\oint dU = 0$) nên từ hệ thức trên, Clausius (Claodiut) đã đi đến kết luận là $\frac{Q}{T}$ phải là biểu thức diễn tả độ biến thiên của một hàm trạng thái nào đó trong một quá trình biến đổi thuận nghịch. Đại lượng này được Clausius gọi là **entropi** và kí hiệu là S (cũng như các hàm trạng thái khác, hệ thức (a) cũng có dạng $\Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$).

Như vậy theo định nghĩa của Clausius: $\Delta S = \frac{Q_{tn}}{T}$ hay đối với một quá trình vi phân: $dS = \frac{\delta Q_{tn}}{T}$ (Q_{tn} là nhiệt trao đổi tại nhiệt độ T trong quá trình biến đổi thuận nghịch).

Cũng trên cơ sở đó, Clausius đưa ra một nguyên lí được gọi là nguyên lí II của nhiệt động học.

• Trong hình thức luận của nhiệt động học, sự tồn tại của hàm trạng thái S cùng với định nghĩa của nó được chấp nhận như là một tiên đề bao hàm trong nội dung của nguyên lí II. Có nhiều cách phát biểu nguyên lí II, dưới đây là một trong cách phát biểu đó:

1.2. NGUYÊN LÍ II

• Đối với mọi hệ nhiệt động đều tồn tại một đại lượng trạng thái được gọi là entropi S mà

– trong quá trình biến đổi thuận nghịch, biến thiên entropi của hệ được xác định bằng hệ thức:

$$\mathbf{dS = \frac{\delta Q_{tn}}{T}} \qquad \text{(III.1)}$$

– trong quá trình biến đổi không thuận nghịch, biến thiên entropi của hệ thỏa mãn bất đẳng thức:

$$\mathbf{dS > \frac{\delta Q_{ktn}}{T}} \qquad \text{(III.2)}$$

(Trong đó, δQ_{tn}, δQ_{ktn} là nhiệt trao đổi giữa hệ và môi trường ngoài tại nhiệt độ T ứng với quá trình thuận nghịch hay không thuận nghịch).

• Nếu xét toàn bộ quá trình biến đổi hệ từ trạng thái (1) sang trạng thái (2) thì đối với quá trình thuận nghịch ta có:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{tn}}{T} \qquad \text{(III.3)}$$

– đối với quá trình không thuận nghịch ta có:

$$\Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q_{ktn}}{T} \qquad \text{(III.4)}$$

• Vì entropi là một hàm trạng thái nên ΔS chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối mà không phụ thuộc vào cách tiến

hành thuận nghịch hay không thuận nghịch. Vì vậy nếu các trạng thái đầu giống nhau và các trạng thái cuối giống nhau thì ΔS trong hai hệ thức III.3 và III.4 bằng nhau. Từ đó ta có:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q_{tn}}{T} > \int_1^2 \frac{\delta Q_{ktn}}{T} \text{ hay: } \delta Q_{tn} > \delta Q_{ktn}.$$

Điều đó có nghĩa là nhiệt trao đổi trong quá trình thuận nghịch lớn hơn nhiệt trao đổi trong quá trình không thuận nghịch.

– Hai hệ thức III.1 và III.2, III.3 và III.4, thường được viết gộp lại :

$$dS \geqslant \frac{\delta Q}{T} \qquad \text{(III.5);}$$

$$\Delta S \geqslant \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \qquad \text{(III.6)}$$

Dấu = dành cho quá trình thuận nghịch.

Dấu > dành cho quá trình không thuận nghịch.

• Đối với trường hợp mà trong suốt quá trình xảy ra, nhiệt độ không đổi thì hệ thức III.6 có dạng đơn giản:

$$\Delta S \geqslant \frac{Q}{T}.$$

• Đối với **hệ cô lập** vì nhiệt trao đổi bằng không nên từ các hệ thức trên ta có:

$$\mathbf{dS \geqslant 0 \text{ hay } \Delta S \geqslant 0} \qquad \text{(III.7)}$$

Điều đó có nghĩa là đối với hệ cô lập:

Entropi của hệ chỉ có thể là không đổi hay là tăng chứ không giảm.

Đó cũng là cách phát biểu của nguyên lí II.

Vì các quá trình tự phát, đều là các quá trình không thuận

nghịch nên trong hệ cô lập, các quá trình này chỉ xảy ra theo chiều tăng của entropi. Khi entropi của hệ đạt giá trị cực đại nghĩa là đến khi biến thiên của entropi bằng không ($dS=0$) thì hệ đạt trạng thái cân bằng.

• Trong quá trình biến đổi trạng thái của hệ, nếu có sự trao đổi nhiệt với môi trường ngoài thì cùng với sự biến thiên entropi của hệ có sự biến thiên entropi của môi trường ngoài.

Nếu gọi ΔS_T là tổng biến thiên entropi của hệ và môi trường ngoài ta có:

$$\Delta S_T = \Delta S_{hệ} + \Delta S_{mtr}$$

Nếu bình phản ứng hóa học chẳng hạn được đặt trong một nhiệt lượng kế thì nhiệt lượng kế tạo thành môi trường ngoài của hệ hóa học. Hệ hóa học và nhiệt lượng kế tạo thành một hệ cô lập và như ta đã biết:

– đối với quá trình thuận nghịch:

$$\Delta S_{hệ} + \Delta S_{mtr} = 0$$

– đối với quá trình không thuận nghịch:

$$\Delta S_{hệ} + \Delta S_{mtr} > 0.$$

1.3. BIẾN THIÊN ENTROPI TRONG QUÁ TRÌNH THAY ĐỔI TRẠNG THÁI VẬT LÍ CỦA MỘT CHẤT NGUYÊN CHẤT

• Ta đã biết, trong quá trình thay đổi trạng thái vật lí (rắn ⇌ lỏng, lỏng ⇌ hơi; rắn ⇌ hơi, biến đổi qua lại giữa các dạng thù hình) của các chất nguyên chất, nhiệt độ không thay đổi.

Nếu quá trình xảy ra ở áp suất không đổi thì nhiệt trao đổi $Q = \Delta H$. Từ đó ta có:

$$\boxed{\Delta S = \frac{\Delta H}{T}} \qquad \text{(III.8)}$$

Ứng dụng. Xét biến thiên entropi ΔS trong quá trình hóa hơi một mol nước ở 373 K (nhiệt hóa hơi của một mol nước ở 373 K tại áp suất P_o = 1 atm, $Q_p = \Delta H^o$ = 40,7 kJ/mol)

- Từ hệ thức trên ta có:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{40{,}7 \cdot 10^3}{373} = \mathbf{109\ J/mol\ K.}$$

1.4. BIẾN THIÊN ENTROPI CỦA MỘT CHẤT KHI NHIỆT ĐỘ THAY ĐỔI

- Thường xét ở điều kiện áp suất không đổi:

$$\delta Q = dH = nC_p dT$$

(n = số mol chất, C_p là nhiệt dung mol của một chất cần xét).

$$dS = \frac{dH}{T} = \frac{nC_p dT}{T} \rightarrow \boxed{\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_p dT}{T}} \qquad \text{(III.9)}$$

– Nếu C_p được coi là không đổi, ΔS được tính theo công thức đơn giản hơn:

$$\boxed{\Delta S = nC_p \ln\frac{T_2}{T_1}} \qquad \text{(III.10)}$$

– Nếu quá trình xảy ra ở điều kiện đẳng tích ta cũng có các công thức tương tự.

Trường hợp C_v thay đổi theo nhiệt độ:

$$\boxed{\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} nC_v \frac{dT}{T}}$$

Trường hợp C_v = không đổi:

$$\boxed{\Delta S = nC_v \ln\frac{T_2}{T_1}}$$

Ứng dụng 1. Xét biến thiên entropi của một mol nước khi đun nóng từ 273 K (0°C) lên 373 K (100°C). Coi nhiệt dung của nước không đổi: C_p = 75,3 J/mol K.

- $\Delta S = C_p \ln\frac{T_2}{T_1} = 75{,}3 \ln\frac{373}{273} = \mathbf{23{,}5\ J/mol\ K}$

Ứng dụng 2. Xét biến thiên entropi của một mol hơi nước khi được đốt nóng từ 373 K lên 473 K

$$(C_p = 36{,}8 - 7{,}9.10^{-3}\ T + 9{,}2.10^{-6}\ T^2\ J/mol\ K)$$

$$\Delta S = \int_{373}^{473} \left(\frac{36{,}8}{T} - 7{,}9.10^{-3} + 9{,}2.10^{-6}T\right)dT$$

$$= (36{,}9\ \ln T - 7{,}9.10^{-3}T + 4{,}6.10^{-6}T^2)\Big|_{373}^{473}$$

$$= 8{,}74 - 0{,}79 + 0{,}39 = \mathbf{8{,}34\ J/mol\ K}$$

2. NGUYÊN LÍ III NHIỆT ĐỘNG HỌC VÀ ENTROPI TUYỆT ĐỐI

2.1. NGUYÊN LÍ III

- Một trạng thái hoàn toàn trật tự có entropi cực tiểu.

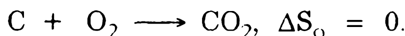
Đó là trạng thái của một tinh thể hoàn hảo ở không độ tuyệt đối (0K). Trong tinh thể hoàn hảo, mỗi nguyên tử phân tử hay ion chiếm một vị trí xác định trong mạng lưới tinh thể và có cùng một năng lượng cực tiểu như nhau.

Điều đó có nghĩa là trong trường hợp đó, tinh thể có một mức độ hỗn độn cực tiểu về vị trí cũng như về năng lượng các hạt.

Luận điểm này là cơ sở của **nguyên lí III nhiệt động học**, còn được gọi là **định luật Nernst** (Nec).

Ở không độ tuyệt đối (0K), mọi đơn chất cũng như mọi hợp chất ở dạng tinh thể hoàn hảo đều có entropi bằng không (S_o = 0).

• Vì entropi của các đơn chất ($C_{graphit}$, $C_{kim\ cương}$, O_2) cũng như của các hợp chất (CO_2, ...) ở 0K đều bằng 0 nên nguyên lí III cũng có nghĩa là, ở không độ tuyệt đối, biến thiên entropi ΔS_o trong các quá trình biến đổi các chất ở dạng tinh thể hoàn hảo đều bằng không, chẳng hạn



$$C + O_2 \longrightarrow CO_2,\ \Delta S_o = 0.$$

2.2. ENTROPI TUYỆT ĐỐI CỦA CÁC CHẤT

• Ta đã xét cách tính biến thiên entropi ΔS khi nhiệt độ của các chất thay đổi và cách tính biến thiên entropi trong quá trình thay đổi trạng thái (rắn $\rightleftharpoons$ lỏng, lỏng $\rightleftharpoons$ hơi, ...) của các chất. Vì vậy, trên cơ sở của nguyên lí III ta có thể xác định được entropi tuyệt đối của các chất ở các nhiệt độ và các trạng thái khác nhau:

$$\Delta S = S - S_o = S - 0 = S.$$

Thí dụ, muốn xác định entropi của hơi nước ở 200°C ta tính ΔS theo các bước:

$$S^o_o(r) \rightarrow S^o_{273}(r) \rightarrow S^o_{273}(l) \rightarrow S^o_{373}(l) \rightarrow S^o_{373}(k) \rightarrow S^o_{473}(k)$$

$$S^o_{473}(k) = \int_o^{273} C_p(r)\frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{nc}}{T_{nc}} + \int_{273}^{373} C_p(l)\frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{hh}}{T_{hh}} + \int_{373}^{473} C_p(k)\frac{dT}{T}$$

• Entropi tuyệt đối của hầu hết các chất đã được xác định và được tập hợp thành các bảng (xem PL), các giá trị này thường được xác định ở điều kiện chuẩn (P = 1 atm) và T = 298 K, kí hiệu là: S^o_{298}. Dưới đây là một số ví dụ:

$$S^o_{298}(H_2O,\ l) = 69{,}5\ J/mol\ K;$$

$$S^o_{298}(H_2O,\ k) = 188{,}7\ J/mol\ K;$$

$$S^o_{298}(C,\ graphit) = 5{,}7\ J/mol\ K;$$

$$S^o_{298}(kim\ cương) = 2{,}4\ J/mol\ K.$$

• Ta đã biết entropi đặc trưng cho mức độ hỗn độn phân tử của các chất hay của một hệ, vì vậy, đối với cùng một chất ở nhiệt độ cao, chất đó có entropi lớn hơn là ở nhiệt độ thấp, ở trạng thái khí chất đó có entropi lớn hơn là ở trạng thái lỏng và ở trạng thái này, chất đó có entropi lớn hơn là ở trạng thái rắn.

2.3. BIẾN THIÊN ENTROPI TRONG CÁC PHẢN ỨNG HÓA HỌC

• Vì entropi là một hàm trạng thái nên người ta sử dụng tính chất này để xác định biến thiên entropi trong các phản ứng hóa học (giống như việc sử dụng định luật Hess trong việc xác định nhiệt phản ứng).

• Biến thiên entropi chuẩn ΔS^o của phản ứng bằng tổng entropi chuẩn của các sản phẩm trừ đi tổng entropi chuẩn của chất phản ứng.

$$\Delta S^o_{p.ư} = \sum S^o_{\text{sản phẩm}} - \sum S^o_{\text{chất phản ứng}}$$

Với phản ứng aA + bB ⟶ cC + dD

ta có $\Delta S^o_{p.ứ} = (cS^o_C + dS^o_D) - (aS^o_S + bS^o_B)$

• Đối với phản ứng tạo thành các chất ta có:

Biến thiên entropi trong phản ứng tạo thành một hợp chất bằng entropi chuẩn của hợp chất trừ đi tổng entropi của các đơn chất tạo thành:

$$\Delta S^o_f = \sum S^o_{\text{hợp chất}} - \sum S^o_{\text{đơn chất}}$$

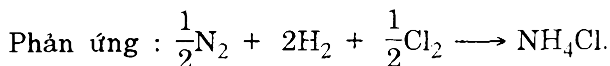
Với phản ứng aA + bB ⟶ C

ta có: $\Delta S^o_f(C) = S^o_C - (aS^o_A + bS^o_B)$

Ứng dụng 1. Xác định entropi tạo thành chuẩn của NH_4Cl

Cho biết $S^o(N_2)$ = 191,5 J/mol K; $S^o(H_2)$ = 130,6 J/mol K;

$S^o(Cl_2)$ = 2237 J/mol K; $S^o(NH_4Cl)$ = 94,6 J/mol K.



Phản ứng : $\frac{1}{2}N_2 + 2H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 \longrightarrow NH_4Cl$.

• $\Delta S^o_f(NH_4Cl) = S^o(NH_4Cl) - \left[\frac{1}{2} S^o(N_2) + 2S^o(H_2) + \frac{1}{2} S^o(Cl_2)\right]$ = 94,6 – (95,7+ 261,2+ 111,5) = **-373,5 J/mol K**

Ứng dụng 2. Xác định biến thiên entropi của phản ứng:



$2CH_3OH_2(l) + 3O_2(k) \longrightarrow 2CO_2(k) + 4H_2O(k)$

Cho biết: $S^o(H_2O\ k)$ = 188,6 J/mol K;

$S^o(CO_2)$ = 213,6 J/mol K

$S^o(CH_3OH\ l)$ = 126,8 J/mol K;

$S^o(O_2)$ = 205,0 J/mol K.

• $\Delta S^o_{p.ư} = [4S^o(H_2O\ k) + 2S^o(CO_2\ k)] - [2S^o(CH_3OH) - 3S^o(O_2)]$

= (4.188,6 + 2.213,6) – (2.126,8 + 3.205,0) = **313 J/mol K.**

3. ENTANPI TỰ DO VÀ CHIỀU DIỄN BIẾN CỦA CÁC PHẢN ỨNG HÓA HỌC

3.1. ENTANPI TỰ DO, CHIỀU DIỄN BIẾN CỦA CÁC QUÁ TRÌNH TỰ PHÁT

• Ta đã biết, trong một hệ cô lập, các quá trình tự phát (không thuận nghịch) xảy ra theo chiều tăng của entropi $\Delta S > 0$.

• Các quá trình hóa, lí thường xảy ra trong các hệ kín, có sự trao đổi nhiệt và công với môi trường ngoài.

Trong tự nhiên ta cũng còn thường gặp nhiều quá trình tự phát, chuyển hệ từ một trạng thái có năng lượng cao về trạng thái

có năng lượng thấp kèm theo sự giảm entropi của hệ ($\Delta S_{hệ} < 0$). Thí dụ thường gặp nhất là các quá trình hình thành các phân tử, các tinh thể từ các nguyên tử hay các ion riêng rẽ.

Vì vậy, người ta cần kết hợp hiệu ứng năng lượng và hiệu ứng entropi để tìm điều kiện duy nhất, xác định chiều diễn biến của các quá trình tự phát.

• Ở đây, ta xét các quá trình xảy ra tại một nhiệt độ và tại một áp suất không đổi, được gọi là các quá trình đẳng nhiệt, đẳng áp.

Đối với một hệ kín ta cần xét tổng biến thiên entropi của hệ và của môi trường ngoài:

$$\Delta S_{tổng} = \Delta S_{mtr} + \Delta S_{hệ}$$

Vì môi trường ngoài bao gồm một không gian lớn nên sự trao đổi nhiệt giữa hệ và môi trường ngoài không ảnh hưởng đến trạng thái cân bằng của môi trường ngoài và do đó quá trình biến đổi của môi trường ngoài luôn luôn được coi là quá trình thuận nghịch và như vậy, đối với các quá trình đẳng nhiệt đẳng áp, biến thiên entropi của môi trường ngoài đều được tính theo hệ thức:

$$\Delta S_{mtr} = \frac{\Delta H_{mtr}}{T}.$$

Đối với nhiệt trao đổi giữa hệ và môi trường ngoài ta luôn luôn có: $\Delta H_{mtr} = -\Delta H_{hệ}$ (một bên thu, một bên phát).

Từ đó ta có:

$$\Delta S_{tổng} = \Delta S_{hệ} + \Delta S_{mtr} = \Delta S_{hệ} - \frac{\Delta H_{hệ}}{T}$$

Nhân cả hai vế với $-T$ ta có:

$$-T\Delta S_{tổng} = \Delta H_{hệ} - T\Delta S_{hệ} \qquad (a)$$

Với $T = const$, ta có:

$$\Delta H - T\Delta S = H_2 - H_1 - T(S_2 - S_1) = (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1) \qquad (b)$$

Vì H, T, S đều là các hàm trạng thái nên tổ hợp của chúng: (H − TS) cũng là một hàm trạng thái. Từ đó người ta định nghĩa một đại lượng trạng thái mới, kí hiệu là G với **G** ≡ H − TS được gọi là **entanpi tự do, thế đẳng nhiệt đẳng áp**, hay **năng lượng tự do Gibbs.**

Sở dĩ năng lượng này được gọi là năng lượng tự do vì phần năng lượng này có thể "tự do" chuyển thành công, trong khi đó, phần còn lại (TS) được gọi là năng lượng "liên kết", chỉ có thể chuyển thành nhiệt.

Với định nghĩa đó, hệ thức (b) có thể viết:

$$\Delta H - T\Delta S = G_2 - G_1 = \Delta G$$

hay

$$\boxed{\Delta G = \Delta H - T\Delta S} \qquad (III.11)$$

Trong hệ thức này, ΔG, ΔH và ΔS đều chỉ liên quan đến hệ cần xét.

- So sánh hệ thức này với (a) ta có:

$$\Delta G_{hệ} = -T\Delta S_{tổng}.$$

Theo nguyên lí II, đối với một quá trình không thuận nghịch hay tự phát :

$$\Delta S_{tổng} > 0, \text{ hay } -T\Delta S < 0, \text{ do đó}$$

$$\boxed{\Delta G_{hệ} < 0} \qquad (III.12)$$

Đó là điều kiện duy nhất cho một quá trình tự phát xảy ra khi áp suất và nhiệt độ không đổi.

Nói một cách khác, **đối với một quá trình đẳng nhiệt, đẳng áp chiều diễn biến của quá trình tự phát là chiều diễn biến mà entanpi tự do của hệ giảm**.

Khi ΔG = 0 hay ΔH − TΔS = 0, ta có $\Delta S_{hệ} = \dfrac{\Delta H_{hệ}}{T}$ nên hệ đạt trạng thái cân bằng. Tóm lại ta có:

Điều kiện tự phát cho một quá trình đẳng nhiệt đẳng áp:

ΔG	Quá trình diễn biến
< 0	tự phát
$= 0$	hệ ở trạng thái cân bằng
> 0	không tự phát, quá trình ngược lại là quá trình tự phát

• Một cách cụ thể, ta xét quá trình chảy lỏng của nước đá tại 3 nhiệt độ khác nhau: $t = 1^oC$, 0^oC và -1^oC.

Biết rằng: $H_2O(r) \longrightarrow H_2O\ (l)$; $\Delta H_{nc} = 6007$ J/mol;

$\Delta S = 21{,}99$ J/mol K.

Nhiệt độ ^oC	độ K	ΔH J/mol	ΔS J/molK	$-T\Delta S$ J/mol	ΔG J/mol	Chảy lỏng
1,0	274,15	6007	21,99	-6029	-22	tự phát
0,0	273,15	6007	21,99	-6007	0	cân bằng
-1,0	272,15	6007	21,99	-5985	+22	không tự phát

Khi $t > 0^oC$, $\Delta G < 0$ quá trình chảy lỏng nước đá xảy ra tự phát

Khi $t = 0^oC$, $\Delta G = 0$ ta có hệ cân bằng: nước đá $\rightleftharpoons$ nước

Khi $t < 0^oC$, $\Delta G > 0$ quá trình chảy lỏng không tự phát, quá trình ngược lại là quá trình kết tinh nước đá ($\Delta G < 0$) xảy ra tự phát.

• Vì $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ nên khi ΔH và ΔS cùng dấu thì có thể có hai khả năng – hệ chuyển sang trạng thái có năng lượng thấp cùng với sự giảm độ hỗn độn của hệ.

– hệ chuyển sang trạng thái có độ hỗn độn cao.

Khi đó, yếu tố thứ ba là nhiệt độ sẽ quyết định chiều diễn biến của quá trình:

ΔH	ΔS	ΔG(=ΔH-TΔS)	Biến đổi
-	+	-	tự phát
+	-	+	không tự phát
-	-	- ở T thấp + ở T cao	tự phát không tự phát
+	+	+ ở T thấp - ở T cao	không tự phát tự phát

2.2. Ý NGHĨA CỦA ENTANPI TỰ DO

• Như đã được nói ở trên, năng lượng tự do Gibbs là năng lượng có thể tự do chuyển đổi thành công.

Mặt khác, như ta đã biết, đối với các quá trình đẳng nhiệt đẳng áp mọi hệ nhiệt động đều có khuynh hướng chuyển từ trạng thái có entanpi tự do cao về trạng thái có entanpi tự do thấp tương tự như trong cơ học, mọi vật đều có khuynh hướng chuyển từ trạng thái có thế năng cao về trạng thái có thế năng thấp. Vì vậy, entanpi tự do G còn được gọi là **thế đẳng nhiệt, đẳng áp.**

• Trong các chương đầu ta thường nói đến công thể tích $W = -P.\Delta V$. Ta cũng đã biết công khác với công thể tích được gọi là công hữu ích W', đối với các phản ứng hóa học, công hữu ích thường được nói đến là công điện lực, xuất hiện trong các pin điện.

Về ý nghĩa vật lí, $-\Delta G$ còn biểu thị **công hữu ích cực đại mà hệ có thể thực hiện** trong các quá trình đẳng nhiệt, đẳng áp.

Thực vậy, khi chú ý đến công hữu ích W', nguyên lí I được diễn tả bằng hệ thức:

$$\Delta U = Q - P\Delta V + W'$$

hay $$W' = \Delta U + P\Delta V - Q = \Delta H - Q \qquad (c)$$

• Nếu quá trình là thuận nghịch và nếu nhiệt độ là không đổi thì

$Q_{tn} = T\Delta S$ và từ (c) ta có: $W'_{tn} = \Delta H - T\Delta S$

hay $$W'_{tn} = \Delta G \quad \text{(d)}$$

Vì quá trình tự phát chỉ có thể xảy ra khi $\Delta G < 0$ nghĩa là khi ΔG có giá trị âm và công W'_{tn} do hệ thực hiện cũng có dấu âm. Tuy nhiên, như ta đã biết, dấu – của công chỉ là một quy ước mang tính chất toán học hình thức. Vì vậy, từ hệ thức (d) người ta nói: ΔG càng âm thì công hữu ích W' càng lớn (chứ không càng nhỏ). Điều đó có nghĩa là, do ý nghĩa vật lí của công, khi biện luận kết quả người ta không chú ý đến dấu – của công. Từ đó, đổi dấu hai vế của (d) ta sẽ có:

$$\mathbf{W'_{tn} = -\Delta G} \quad \text{(e)}$$

• Đối với quá trình không thuận nghịch ta có $\Delta S > \frac{Q_{ktn}}{T}$ hay $Q_{ktn} < T\Delta S$ và do đó: $\Delta H - Q_{ktn} > \Delta H - T\Delta S$.

So sánh hệ thức này với (c) ta được $W'_{ktn} > \Delta H - T\Delta S$ hay $W'_{ktn} > \Delta G$. Cũng như trường hợp trên, nếu biểu thị công W' bằng một số dương và đổi dấu hai vế của bất đẳng thức này ta có:

$$\mathbf{W'_{ktn} < -\Delta G} \quad \text{(f)}$$

• So sánh (f) với (e) ta dễ dàng thấy rằng: $W'_{tn} > W'_{ktn}$ và $W'_{tn} = -\Delta G$ là công hữu ích cực đại mà hệ có thể đạt được. Tóm lại, đối với các quá trình đẳng nhiệt đẳng áp, công hữu ích cực đại bằng $-\Delta G$:

$$\boxed{W'_{max} = -\Delta G} \text{ [1]} \quad \text{(III.13)}$$

(1) Một cách thuận tiện hơn, theo tác giả, công có thể biểu thị bằng một số số học. Khi đó, hệ thức (e) có dạng: $W'_{tn} = |\Delta G|$ hệ thức (f) có dạng $W'_{ktn} < |\Delta G|$ và hệ thức cuối cùng có dạng: $W'_{max} = |\Delta G|$. Tuy nhiên, cách diễn đạt này chưa thấy tác giả nào sử dụng.

3.3. BIẾN THIÊN ENTANPI TỰ DO TRONG CÁC PHẢN ỨNG HÓA HỌC

3.3.1. Entanpi tự do tạo thành ΔG^o_f

Entanpi tự do tạo thành chuẩn $\Delta G^O{}_f$ của một hợp chất là biến thiên entanpi tự do trong phản ứng tạo thành hợp chất đó từ các đơn chất ở trạng thái chuẩn.

Cần lưu ý rằng, với định nghĩa trên, ΔG^O_f của các đơn chất ở trạng thái chuẩn (giống như ΔH^O_f) đều bằng không:

Ví dụ: ΔG^O_f(graphit) = 0; ΔG^O_f(Cu,r) = 0;

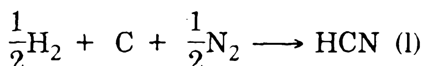
$\Delta G^O_f(I_2$,r) = 0, $\Delta G^O_f(O_2$ k) = 0.

- Phương pháp thường sử dụng để xác định $\Delta G^O{}_f$ là dựa vào công thức:

$$\boxed{\Delta G^O_f = \Delta H^O_f - T\Delta S^O_f} \qquad \text{(III.14)}$$

Bằng cách đó người ta xác định $\Delta G^O{}_f$ của các hợp chất và tập hợp lại thành bảng (xem PL)

Ứng dụng. Xác định entanpi tạo thành chuẩn $\Delta G^O{}_f$ của HCN từ phản ứng:



$$\frac{1}{2}H_2 + C + \frac{1}{2}N_2 \longrightarrow HCN\ (l)$$

Từ bảng dữ liệu ta có: ΔH^O_f(HCN) ở 298 K = 105,5 kJ/mol

$S^O{}_{298}(H_2)$ = 130,6 J/mol K; $S^O{}_{298}$(graphit) = 5,74 J/mol K

$S^O{}_{298}(N_2)$ = 191,5 J/mol K; $S^O{}_{298}$(HCN, l) = 112,9 J/mol K

- $\Delta S^O{}_f$(HCN,l) = S^O(HCN) − [$\frac{1}{2}$ $S^O(H_2)$ + S^O(C) + $\frac{1}{2}S^O(N_2)$]

= 112,9 − (65,3 + 5,74 + 95,75) = **−53,89 J/mol K**

Với công thức: $\Delta G^O{}_f$(HCN, l) = $\Delta H^O{}_f$(HCN, l) − T.$\Delta S^O{}_f$(HCN, l)

= 105,5 − 298 (−0,05389) = **121,6 kJ/mol**

3.3.2. Entanpi tự do chuẩn của phản ứng

Đó là biến thiên entanpi tự do chuẩn của các phản ứng.

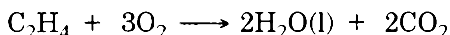
Cũng như nhiệt phản ứng $\Delta H^{o}_{p.ư}$, **biến thiên entanpi tự do chuẩn của phản ứng bằng tổng entanpi tự do tạo thành của các sản phẩm trừ đi tổng entanpi tự do tạo thành của các chất phản ứng.**

$$\Delta G^{o}(\text{phản ứng}) = \sum \Delta G^{o}_{f}(\text{sản phẩm}) - \sum \Delta G^{o}_{f}(\text{chất phản ứng})$$

Xét phản ứng: $aA + bB \longrightarrow cC + dD$

$$\Delta G^{o}(\text{phản ứng}) = [c\Delta G^{o}_{f}(C) + d\Delta G^{o}_{f}(D)] - [a\Delta G^{o}_{f}(A) + b\Delta G^{o}_{f}(B)]$$

Ứng dụng. Xác định biến thiên entanpi tự do chuẩn của phản ứng:



$$C_2H_4 + 3O_2 \longrightarrow 2H_2O(l) + 2CO_2$$

Từ bảng dữ liệu ta có: $\Delta G^{o}_{f}(H_2O, l) = -237{,}2$ kJ/mol

$\Delta G^{o}_{f}(CO_2) = -394{,}4$ kJ/mol; $\Delta G^{o}_{f}(C_2H_4) = 68{,}1$ kJ/mol

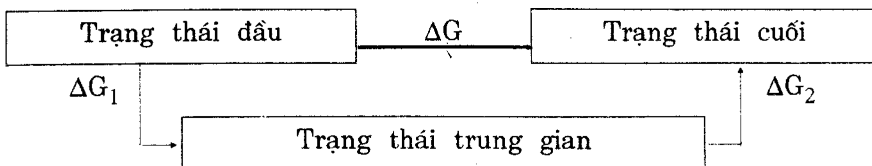
• $\Delta G^{o}(\text{phản ứng}) = [2\Delta G^{o}_{f}(H_2O) + 2\Delta G^{o}_{f}(CO_2)] - [\Delta G^{o}_{f}(C_2H_4) + 0]$

$= 2(-237{,}2) + 2(-394{,}4) - 68{,}1 =$ **$-1331{,}3$ kJ/mol**

3.3.3. Chu trình nhiệt động học

• Vì entanpi tự do là một đại lượng trạng thái nên cũng như các đại lượng trạng thái khác, biến thiên entanpi tự do ΔG chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối:

ΔG (quá trình) = G (cuối) − G (đầu) mà không phụ thuộc vào các trạng thái trung gian. Vì vậy, nếu có hai cách đi từ trạng thái đầu đến trạng thái cuối:



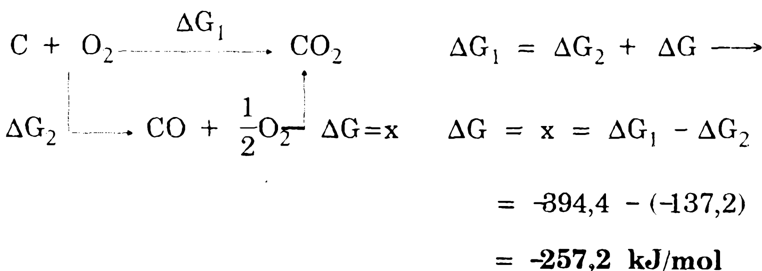
ta sẽ có: $\boxed{\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2}$

Chú ý. Các mũi tên phải cùng xuất phát từ trạng thái đầu và cùng hướng đi theo hướng về trạng thái cuối. Trong trường hợp phải đổi hướng của một quá trình thì phải đổi dấu của ΔG.

Ứng dụng. Biết $\Delta G^o_f(CO_2) = -394,4$ kJ/mol;

$\Delta G^o_f(CO) = -137,2$ kJ/mol

Xác định ΔG^o của phản ứng: $CO + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CO_2$



Ghi chú. Như đã trình bày trong mục ghi chú ở chương II (2.5), giá trị tuyệt đối của entanpi không xác định được từ thực nghiệm. Trong nhiệt động học người ta chỉ nói đến giá trị của ΔH. Đối với entanpi tự do cũng vậy, người ta chỉ xét đến giá trị của ΔG nghĩa là xét đến biến thiên của entanpi tự do trong các quá trình. Tuy nhiên, theo quy ước mới, entanpi của các đơn chất ở trạng thái chuẩn và ở 298 K được coi bằng không: H^O_{298} (đơn chất) = 0 và trên cơ sở đó người ta xác định giá trị tuyệt đối entanpi của các chất khác, thí dụ $H^O_{298}(CO_2) = -393,5$ kJ/mol.

Cũng trên cơ sở đó, xuất phát từ công thức định nghĩa: $G^o_T = H^o - TS^o$ người ta xác định một thang giá trị quy ước của G^O_T cho các đơn chất và các hợp chất.

3.4. BIỂU THỨC VI PHÂN CỦA ENTANPI TỰ DO

• Kết hợp nguyên lí I và nguyên lí II, ta xét quá trình biến đổi thuận nghịch của một hệ kín với giả thiết là thành phần của hệ không thay đổi.

• Từ nguyên lí I ta có:

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV \qquad (a)$$

Từ nguyên lí II ta có:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \text{ hay } \delta Q = TdS \qquad (b)$$

Thay (b) vào (a) ta được:

$$\mathbf{dU = -PdV + TdS} \qquad (III.15)$$

• Từ định nghĩa entanpi:

$$H = U + PV \longrightarrow dH = dU + d(PV)$$

hay $$dH = dU + PdV + VdP \qquad (c)$$

Thay (III.15) vào (c) ta có:

$$dH = -PdV + TdS + PdV + VdP$$

hay $$\mathbf{dH = VdP + TdS} \qquad (III.16)$$

• Từ định nghĩa entanpi tự do:

$$G = H - TS \longrightarrow dG = dH - TdS - SdT \qquad (d)$$

Thế (III.16) vào (d) ta có:

$$dG = VdP + TdS - TdS - SdT$$

hay $$\mathbf{dG = VdP - SdT} \qquad (III.17)$$

Hệ thức (III.17) là biểu thức vi phân của hàm G (sau này sẽ còn được nói đến).

Vì G là hàm trạng thái nên dG là một vi phân toàn phần.

Với G = f(P, T) ta có:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT \qquad (III.18)$$

Đồng nhất (III.17) và (III.18) ta có:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (III.19) \quad \text{và} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \qquad (III.20)$$

3.5. SỰ PHỤ THUỘC CỦA G, ΔG VÀO NHIỆT ĐỘ

• Ở trên ta đã tìm ra hệ thức:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \tag{III.20}$$

Hệ thức này cho biết sự phụ thuộc của G theo nhiệt độ khi áp suất không đổi.

• Vì S > 0 nên đạo hàm $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ luôn luôn âm. Điều đó có nghĩa là khi nhiệt độ tăng thì entanpi tự do giảm.

• Nếu thay giá trị của S từ (III.20) vào hệ thức định nghĩa G = H − TS ta có:

$$\mathbf{G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P} \tag{III.21}$$

• Ngược lại nếu thay giá trị của -S từ hệ thức G=H − TS vào (III.20) ta được

$$\left(\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \mathbf{T}}\right)_P = \frac{\mathbf{G - H}}{\mathbf{T}} \tag{III.22}$$

• Xét đạo hàm của hàm $\frac{G}{T}$ theo T:

Áp dụng công thức:

$$\left(\frac{u}{v}\right)' = \frac{u'v - v'u}{v^2} \rightarrow \left(\frac{G}{T}\right)' = \frac{G'T - T'G}{T^2}$$

Ta có: $\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{G}{T^2}$ (e)

Thay (III.22) và (e) ta được:

$$\left(\frac{\partial(\mathbf{G/T})}{\partial \mathbf{T}}\right)_P = \frac{\mathbf{-H}}{\mathbf{T^2}} \tag{III.23}$$

Tách biến và lấy tích phân ta có:

$$\int_{T_1}^{T_2} d\left(\frac{G}{T}\right) = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{-H}{T^2}\right) dT \qquad \text{(III.24)}$$

• Dưới đây ta xét sự phụ thuộc của ΔG vào nhiệt độ.

Đối với ΔG ta cũng có các hệ thức tương tự như đối với G.

Ứng với các hệ thức III.20, III.21, III.23, III.24 ta có các hệ thức:

$$\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P = -\Delta S \qquad \text{(III.25)}$$

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \qquad \text{(III.26)}$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = \frac{-\Delta H}{T^2} \qquad \text{(III.27)}$$

$$\int_{T_1}^{T_2} d\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{-\Delta H}{T^2}\right) dT \qquad \text{(III.28)}$$

Các hệ thức III.21, III.26 cũng như các hệ quả của chúng là những dạng khác nhau của **phương trình Gibbs – Helmholtz**, diễn tả sự phụ thuộc của G và ΔG vào nhiệt độ.

• Trong khoảng biến thiên nhiệt độ không quá lớn, ΔH được coi là không đổi. Khi đó hệ thức III.28 có dạng đơn giản:

$$\boxed{\frac{\Delta G_2}{T_2} - \frac{\Delta G_1}{T_1} = \Delta H\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \qquad \text{(III.29)}$$

Hệ thức này được sử dụng một cách phổ biến để tính ΔG^o tại các nhiệt độ T khác nhau khi biết ΔG^o_{298}.

Ứng dụng. Đối với quá trình chảy lỏng của nước đá:

$\Delta H = 6007$ J/mol, ở 273,15 K thì $\Delta G^O = 0$.

Tính ΔG^O_T ở T = 272,15 K

- Áp dụng công thức III.29.

$$\frac{\Delta G^O}{272{,}15} - \frac{0}{273{,}15} = 6007\left(\frac{1}{272{,}15} - \frac{1}{273{,}15}\right) = 0{,}081 \text{ J/mol K.}$$

Từ đó ta có: $\Delta G^O_{272,15} = 0{,}081 \,.\, 2272{,}15 =$ **22 J/mol**

Vì $\Delta G^O_{272,15} > 0$ nên ở nhiệt độ này quá trình tự phát không phải là quá trình chảy lỏng mà là quá trình ngược lại (kết tinh).

3.6. SỰ PHỤ THUỘC CỦA G, ΔG VÀO ÁP SUẤT

3.6.1. Sự phụ thuộc của G vào áp suất

- Kết hợp nguyên lí I và nguyên lí II ta đã tìm ra hệ thức

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \qquad \text{(III.19)}$$

hệ thức này cho biết sự phụ thuộc của G vào P trong các quá trình đẳng nhiệt.

Tách biến và lấy tích phân ta có:

$$\int_{P_1}^{P_2} dG = G_{P_2} - G_{P_1} = \int_{P_1}^{P_2} VdP \qquad \text{(III.30)}$$

- **Đối với chất rắn và chất lỏng**, thể tích rất ít biến đổi theo P nên có thể coi V = const. Từ đó ta có: $G_{P_2} - G_{P_1} = V(P_2 - P_1)$ và cũng vì V rất nhỏ ($V \sim 0$) nên đối với các chất rắn và chất lỏng có thể coi entanpi tự do G không phụ thuộc vào áp suất P. $G_{P_2} = G_{P_1}$; ở các áp suất khác nhau, entanpi tự do của hệ được coi là như nhau:

• **Đối với chất khí**, $V = nR\frac{T}{P}$. Thay giá trị này vào (III.30) ta được:

$$G_{P_2} = G_{P_1} + nRT\int_{P_1}^{P_2}\frac{dP}{P}$$

hay $$G_{P_2} = G_{P_1} + nRT\ln\frac{P_2}{P_1}$$

Nếu xuất phát từ điều kiện chuẩn $P_1 = P^o = 1$ atm và P_2 cũng tính ra atm thì

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{P_2}{P^o} = \frac{P_2\,(atm)}{1\,(atm)} = P$$

(P không có thứ nguyên)[1].

Khi đó: $G_{P_1} = G_{P^o}$, kí hiệu là G^o, **entanpi tự do chuẩn** (entanpi tự do của hệ khi P = 1 atm).

Như vậy ta có: $$\boxed{G_P = G^o + nRT\ln P} \qquad \text{(III.31)}$$

3.6.2. Sự phụ thuộc của ΔG vào áp suất

• Ta đã biết: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S$

Lấy đạo hàm theo P với T = const ta có:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = \Delta V \qquad \text{(III.32)}$$

ΔV là biến thiên thể tích trong quá trình biến đổi.

• Nếu hệ chỉ gồm có **chất rắn hay chất lỏng** thì ΔV thường rất nhỏ có thể coi bằng không và do đó ΔG được coi là không phụ thuộc vào áp suất.

---

(1) Nếu áp suất tính ra Paxcan thuộc hệ SI thì $P = \frac{P_2(Pa)}{1{,}013.10^5(Pa)}$. Điều đó không thuận tiện và cũng là một nhược điểm của hệ SI.

• Nếu hệ có **chất khí tham gia** và nếu quá trình biến đổi có sự tăng hay giảm số mol khí trong hệ thì $\Delta V \neq 0$ và ΔG phụ thuộc vào áp suất.

– Nếu $\Delta V > 0$, ví dụ phản ứng: $2CO_2(k) \rightarrow 2CO(k) + O_2(k)$

$2V_0 \qquad 2V_0 + 1V_0$

thì đạo hàm nói trên > 0 nghĩa là ΔG tăng khi áp suất tăng.

– Nếu $\Delta V < 0$, ví dụ phản ứng: $2SO_2(k) + O_2(k) \rightarrow 2SO_3(k)$

$2V_0 \qquad 1V_0 \qquad 2V_0$

thì đạo hàm nói trên (vế trái của III.31) < 0 nghĩa là ΔG giảm khi áp suất tăng.

– Nếu $\Delta V = 0$, ví dụ phản ứng: $C(r) + O_2(k) \rightarrow CO_2(k)$

$1V_0 \qquad 1V_0$

thì đạo hàm nói trên = 0, nghĩa là ΔG không phụ thuộc vào áp suất.

• Gọi n là số mol khí tăng hay giảm, ta có:

$$\Delta V = nV_0 = n\frac{RT}{P}.$$

Từ đó ta có: $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = nR\frac{T}{P}$

Tách biến và lấy tích phân ta có: $\Delta G_{P_2} = \Delta G_{P_1} + nRT\ln\frac{P_2}{P_1}$

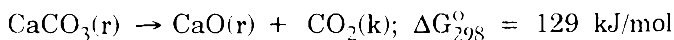
Nếu xuất phát từ điều kiện chuẩn: $P_1 = P^o = 1$ atm và P_2 cũng tính ra atm thì ta có:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{P\ (atm)}{1\ (atm)} = P$$

Khi đó ta có: $$\boxed{\Delta G_P = \Delta G^o + nRT\ \ln P} \qquad (III.33)$$

Điều đó có nghĩa là, trong quá trình đẳng nhiệt, nếu ở áp suất $P^o = 1$ atm, biến thiên entanpi tự do là ΔG^o thì ở áp suất P(atm) biến thiên entanpi tự do sẽ là ΔG_P tính theo công thức trên.

Ứng dụng. Xét phản ứng:


$CaCO_3(r) \rightarrow CaO(r) + CO_2(k);\ \Delta G^{o}_{298} = 129$ kJ/mol

Tính ΔG của phản ứng khi nhiệt độ không đổi và áp suất

$$P = 2atm.$$

• Từ III33 ta có: $\Delta G_{2atm} = 129 + 1 \,.\, 8{,}31.10^{-3}.298 \ln 2 =$ **300,6 kJ/mol** Vì ở nhiệt độ 298K ($25^{o}C$), $\Delta G^{o} > 0$ ($\Delta G^{o}_{298} = 129$ kJ/mol) nên ở điều kiện này phản ứng trên không tự phát, khi tăng áp suất, ΔG càng dương nên phản ứng càng khó tự phát.

3.7. SỰ PHỤ THUỘC ENTANPI TỰ DO VÀO THÀNH PHẦN CÁC CHẤT TRONG HỆ. KHÁI NIỆM HÓA THẾ

• Trước khi xét khái niệm hóa thế ta xét một cách khái quát các khái niệm: đại lượng mol và đại lượng mol riêng phần.

3.7.1. Đại lượng mol

Ta thường nói, thể tích mol, khối lượng mol, nhiệt phản ứng mol v.v. Đó là những đại lượng tương ứng với một lượng chất bằng một mol. Một cách cụ thể ta xét khái niệm **thể tích mol**.

• Đối với một chất nguyên chất, nếu một mol chất có thể tích là V (lit chẳng hạn) thì thể tích mol của chất đó $V_m = V$(l/mol).

Đối với các chất khí lí tưởng, như ta đã biết, ở điều kiện $t = 0^{o}C$ và $P = 1$ atm thì $V_m = 22{,}4$ l/mol.

Đối với nước, ở $t = 4^{o}C$, $P = 1$ atm thì $V_m = 18$ ml/mol

Đối với metanol, ở $25^{o}C$ thì $V_m = 40{,}5$ ml/mol.

Trong một bình đựng metanol nguyên chất, nếu mỗi lần cho thêm 1 mol metanol thì thể tích lại tăng thêm 40,5 ml.

Trong trường hợp chung, nếu n mol chất chiếm thể tích là V thì $V_m = \dfrac{V}{n}$.

3.7.2. Đại lượng mol riêng phần

Đối với một hỗn hợp hai hay nhiều chất thì vì tương tác giữa các phân tử khác nhau thì khác nhau nên nếu ta cho thêm 1 mol metanol vào một dung dịch metanol – nước thì thể tích tăng thêm không phải là 40,5 ml mà là nhỏ hơn. Đặc biệt là thể tích này lại phụ thuộc vào nồng độ của dung dịch, có giá trị khác nhau tại những nồng độ khác nhau. Thể tích này gọi là **thể tích mol riêng phần** của metanol.

Một cách tương tự đối với nước, thể tích tăng thêm khi cho thêm 1 mol nước vào hỗn hợp cũng được gọi là thể tích mol riêng phần của nước. Thể tích mol riêng phần thường được kí hiệu là $\overline{V}$.

– Đối với hệ có 2 cấu tử A và B (như metanol–nước) thì thể tích mol riêng phần của A và của B được định nghĩa dưới dạng[1]

$$\overline{V}_A = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B} \quad ; \quad \overline{V}_B = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_A}$$

(Vì xét thể tích mol riêng phần của A nên phải sử dụng đạo hàm riêng, trong khi đó thành phần n_B của B không đổi; đối với $\overline{V}_B$ thì ngược lại, thành phần n_A của A giữ nguyên không đổi).

Vì xét các quá trình đẳng nhiệt đẳng áp nên T, P cũng không đổi, dV được hiểu là thể tích tăng thêm khi cho thêm một lượng vi phân dn mol chất A hoặc chất B vào dung dịch.

Nếu gọi V là thể tích của hỗn hợp thì ta có:

$$V = n_A\overline{V}_A + n_B\overline{V}_B$$

Như vậy, thể tích mol riêng phần của một cấu tử là biến thiên thể tích của hỗn hợp khi cho thêm 1 mol cấu tử đó vào hỗn hợp trong điều kiện các thông số khác (T, P thành phần của cấu tử khác) không đổi.

---

(1) Tương tự như định nghĩa về vận tốc của một vật chuyển động

– Khi vận tốc không đổi $v = \frac{s}{t}$ (tương tự như $V_m = \frac{V}{n}$)

– Khi vận tốc thay đổi $v = \frac{ds}{dt}$ (một cách tương tự $\overline{V} = \frac{dV}{dn}$).

Trong trường hợp chung, nếu hệ gồm nhiều cấu tử thì đối với một cấu tử i bất kì ta có: $\overline{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$ (với $j \neq i$)

và $V = n_1\overline{V}_1 + n_2\overline{V}_2 + ... = \sum n_i\overline{V}_i$.

3.7.3. Entanpi tự do mol, entanpi tự do mol riêng phần (hóa thế)

Cũng như thể tích V, entanpi tự do G cũng là một đại lượng dung độ, phụ thuộc vào lượng chất trong hệ.

Entanpi tự do mol G_m và entanpi tự do mol riêng phần $\overline{G}_i$ cũng được định nghĩa một cách tương tự. Vì entanpi tự do còn được gọi là thế đẳng nhiệt đẳng áp nên entanpi tự do mol riêng phần được gọi là **hóa thế** và được kí hiệu là μ ($\mu_i \equiv \overline{G}_i$).

– Đối với một chất nguyên chất: $G_m = \frac{G}{n}$

– Đối với một hỗn hợp:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} \quad (n_j \neq n_i) \qquad \text{(III.34)}$$

Như vậy, **hóa thế μ_i của một chất i trong hỗn hợp là biến thiên entanpi tự do của hỗn hợp khi thêm 1 mol chất i vào hỗn hợp trong điều kiện các thông số khác không đổi.**

Thường gặp hệ hai cấu tử A và B, khi đó

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B} \quad ; \quad \mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_A}$$

3.7.4. Biến thiên entanpi tự do khi nhiệt độ, áp suất và thành phần của hệ thay đổi

• Trước đây, trong mục III.3,4 ta đã đề cập đến các phương trình:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT$$

hay: $$dG = VdP - SdT$$

Các phương trình này cho biết biến thiên của entanpi tự do khi có sự biến thiên của áp suất và nhiệt độ trong trường hợp lượng chất của các cấu tử trong hệ không đổi.

• Vì G là một đại lượng dung độ nên G còn phụ thuộc vào thành phần của các cấu tử trong hệ.

Xét hệ đồng thể gồm n_1 mol cấu tử 1, n_2 mol cấu tử 2, hay một cách đại cương, n_i mol cấu tử i. Entanpi tự do của hệ chẳng những chỉ phụ thuộc vào T và P mà còn phụ thuộc vào các lượng chất n_i: $G = G(T, P, n_1, n_2, \dots n_i)$ (a) . Các lượng chất n_1, n_2, ... có thể biến đổi trong một hệ mở hay trong một phản ứng hóa học. Gọi dn_i là biến thiên lượng chất của cấu tử i trong quá trình biến đổi.

Vi phân toàn phần của hàm (a) có dạng:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} dn_{i\ (j \neq i)}$$

hay $$dG = VdP - SdT + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} dn_i \quad (n_j \neq n_i)$$

Như ta đã biết $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j}$ chính là hóa thế μ_i của cấu tử i

Từ đó ta có: $$\boxed{dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i} \qquad \text{(III.35)}$$

Đây là một phương trình cơ bản của nhiệt động học mà ta cần sử dụng để xét các hệ hóa học.

3.7.5. Các hệ thức về hóa thế

• Cũng như đối với thể tích mol riêng phần, tại một nhiệt độ và một áp suất xác định, đối với hóa thế ta cũng có hệ thức:

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad \text{(III.36)}$$

Chẳng hạn, hệ gồm có n_A mol chất A, n_B mol chất B ta sẽ có

$$G_{hệ} = n_A \mu_A + n_B \mu_B.$$

. Trong một quá trình đẳng nhiệt đẳng áp (dT = 0, dP = 0) từ phương trình III.35 ta có:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{(III.37)}$$

Nếu hệ gồm 2 chất A và B thì biến thiên entanpi tự do của hệ trong quá trình đẳng nhiệt đẳng áp.

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

Trong đó dn_A, dn_B là biến thiên lượng chất A, biến thiên lượng chất B.

- Từ III.37 ta có:

$dG = 0$ hay $\sum_i \mu_i dn_i = 0$, hệ ở trạng thái cân bằng.

$dG < 0$ hay $\sum_i \mu_i dn_i < 0$, quá trình tự phát.

$dG > 0$ hay $\sum_i \mu_i dn_i > 0$, quá trình không tự phát.

- Ta đã biết (III.31), đối với một khí lí tưởng ta có:

$$G = G^o + nRT \ln P$$

(G^o là entanpi tự do chuẩn nghĩa là entanpi tự do của hệ khi áp suất bằng 1 atm, tại nhiệt độ T, G là entanpi tự do của hệ khi áp suất bằng P atm, với $P = \dfrac{P(atm)}{1(atm)}$).

Chia hai vế cho n ta có:

$$\frac{G}{n} = \frac{G^o}{n} + RT \ln P$$

$\frac{G}{n} = G_m$ vì là **khí nguyên chất** nên $G_m = \mu$ (entanpi tự do mol ở áp suất P)

$\frac{G_o}{n} = G^o_m = \mu^o$ là entanpi tự do mol hay hóa thế của khí ở điều kiện chuẩn. Vì vậy ta có:

$$\boxed{\mu = \mu^o + RT \ln P} \qquad \text{(III.38)}$$

• Đối với **hỗn hợp khí lí tưởng**, vì tương tác giữa các phân tử được coi bằng không nên sự có mặt của các khí khác không ảnh hưởng đến entanpi tự do mol của mỗi cấu tử nên hóa thế của cấu tử i trùng với entanpi mol của i.

$$\mu_i + \mu_i^o + RT \ln P_i \qquad \text{(III.39)}$$

P_i là áp suất riêng phần của i $\left(P_i = \frac{P_i(atm)}{1\ (atm)} \text{ không thứ nguyên} \right)$.

Từ III.36 (lấy vi phân) ta có $dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i$

So sánh với III.35: $dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$

Ta có: $$VdP - SdT = \sum_i n_i d\mu_i \qquad \text{(III.40)}$$

Hệ thức này cho biết ảnh hưởng của nhiệt độ, áp suất và thành phần của hệ đến hóa thế của các cấu tử.

Khi nhiệt độ và áp suất không đổi ($dP = 0$, $dT = 0$) thì từ III.40 ta có :

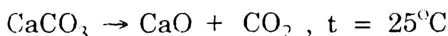
$$\boxed{\sum_i n_i d\mu_i = 0} \qquad \text{(III.41)}$$

Hệ thức này được gọi là hệ thức Gibbs-Duhem

Hệ thức cho biết ảnh hưởng của thành phần của hệ đến hóa thế của các cấu tử trong điều kiện nhiệt độ và áp suất không đổi.

BÀI TẬP

1. Tính biến thiên entropi ΔS của phản ứng:



$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$, t = 25°C

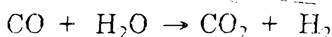
Cho biết $S(CaCO_3) = 91,7$ J/K mol; $S(CaO) = 39,7$ J/Kmol

$S(CO_2) = 213,6$ J/Kmol

2. Phản ứng $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ xảy ra ở 25°C

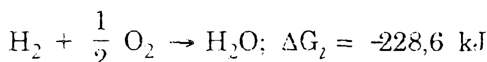
Hãy tính ΔS, cho biết $\Delta H = -241,8$ kJ/mol; $\Delta G = -228,6$ kJ/mol

3. Tính biến thiên entanpi tự do đối với phản ứng:



$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

Biết rằng: $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$; $\Delta G_1 = -257,3$ kJ



$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$; $\Delta G_2 = -228,6$ kJ

4. Tính ΔG^o của phản ứng:

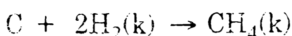


$CH_4(k) + 2O_2(k) \rightarrow 2H_2O(l) + CO_2(k)$

Cho biết ΔG^o_f[kJ] của $CH_4(k)$: −50,7; $H_2O(l)$: −237,0;

CO_2: −394,4.

5. Tính ΔG^o của phản ứng:



$C + 2H_2(k) \rightarrow CH_4(k)$

Cho biết: $\Delta H^o_f(CH_4) = -74,81$ kJ/mol; $S^o(CH_4) = 186,3$J/molK;

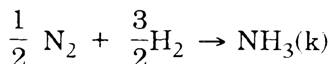
$S^o(C) = 5,74$ J/mol K; $S^o(H_2) = 130,7$ J/mol K.

6. Phản ứng $2Fe_2O_3 + 3C \rightarrow 4Fe + 3CO_2$ được sử dụng để sản xuất sắt.

Cho biết biến thiên entanpi ΔH^o và biến thiên entropi ΔS^o của phản ứng : $\Delta H^o = +467,9$ kJ; $\Delta S^o = 560,3$ J/K

Hãy cho biết phản ứng phải được thực hiện ở nhiệt độ nào để phản ứng có thể xảy ra tự phát.

7. Tính ΔG^{O} của phản ứng sau đây xảy ra ở $25^{O}C$



$$\frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2 \rightarrow NH_3(k)$$

Cho biết: $\Delta H^{O}{}_{f}(NH_3) = -45,9$ kJ/mol; $S^{O}(NH_3) = 192,5$ J/K mol
$S^{O}(N_2) = 191,5$ J/Kmol; $S^{O}(H_2) = 130,6$ J/Kmol

ĐÁP SỐ:

1. $\Delta S = 161,6$ J/Kmol

2. $\Delta S = -44,3$ J/K

3. $\Delta G = -28,7$ kJ

4. $\Delta G^{O} = -817,7$ kJ

5. $\Delta G^{O} = -50,72$ kJ

6. $t > 562^{O}C$

7. $\Delta G^{O} = -16,35$ kJ

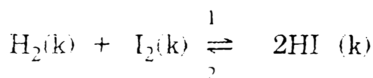
IV. CÂN BẰNG HÓA HỌC

1. ĐỊNH LUẬT CÂN BẰNG HÓA HỌC

1.1. TRẠNG THÁI CÂN BẰNG HÓA HỌC

• Đa số các phản ứng xảy ra không hoàn toàn.

Một cách cụ thể ta xét phản ứng:



$$H_2(k) + I_2(k) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2HI\ (k)$$

xảy ra ở áp suất $P^O = 1$ atm và ở nhiệt độ $T = 1000$ K.

Ta giả thiết, lúc đầu có 1 mol H_2 và 1 mol I_2.

Nếu phản ứng xảy ra hoàn toàn (hiệu suất 100%) thì cuối cùng ta thu được 2 mol HI, trong khi đó lượng H_2 và I_2 cũng được tiêu thụ hoàn toàn.

Tuy nhiên, trên thực tế ở các điều kiện nói trên chỉ có 0,735 mol H_2 tác dụng với 0,735 mol I_2 tạo thành

$2 \times 0{,}735 = 1{,}47$mol HI (hiệu suất 73,5%).

• Trong phản ứng này, lúc đầu hàm lượng I_2 và H_2 giảm và hàm lượng HI tăng nhưng khi lượng chất HI bằng 1,47 mol thì lượng chất này cũng như lượng chất H_2 và I_2 trở nên không đổi. Người ta nói, khi đó hệ đã đạt trạng thái cân bằng.

Như vậy, **ở trạng thái cân bằng hóa học, hàm lượng các chất phản ứng cũng như hàm lượng các sản phẩm tồn tại không đổi.**

• Nếu đi sâu vào các diễn biến vi mô thì phản ứng này là phản ứng hai chiều (biểu diễn bằng 2 mũi tên ngược chiều nhau).

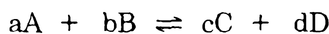
Một mặt, các phân tử H_2, I_2 tương tác với nhau tạo thành các phân tử HI (phản ứng 1) nhưng mặt khác, các phân tử HI được hình thành lại phân hủy trở lại thành H_2 và I_2 (phản ứng 2).

Lúc đầu, trong một đơn vị thời gian, số phân tử HI được hình thành lớn hơn số phân tử bị phân hủy nên hàm lượng của HI tăng trong khi đó hàm lượng của H_2 và I_2 giảm. Tuy nhiên, vì tốc độ của các phản ứng (1 và 2) tăng cùng lượng chất phản ứng nên v_2 tăng dần và v_1 giảm dần, đến một lúc nào đó ta sẽ có $v_2 = v_1$ và từ đó, hàm lượng của HI cũng như của H_2 và I_2 trở nên không đổi.

Khi đó hệ đạt được trạng thái cân bằng. Trạng thái cân bằng này vì vậy được gọi là **trạng thái cân bằng động.**

1.2. NHIỆT ĐỘNG HỌC VÀ ĐỊNH LUẬT CÂN BẰNG

• Xét phản ứng hóa học giữa các chất khí lí tưởng:



$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

Từ phương trình phản ứng trên ta thấy khi:

a mol chất A tác dụng với b mol chất B sẽ cho c mol chất C và d mol chất D.

Vì entanpi tự do của hệ phụ thuộc vào lượng chất của các cấu tử nên trong quá trình này biến thiên entanpi tự do của hệ được tính theo hệ thức :

$$\Delta G = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B)$$

(Đối với hỗn hợp các khí lí tưởng thì hóa thế của một chất i trong hệ bằng entanpi tự do mol của chất đó: $\mu_i = G_m(i)$).

Mặt khác, như ta đã biết, $\mu_i = \mu_i^O + RT \ln P_i$

trong đó, μ_i^O là hóa thế của chất i khi áp suất riêng phần của khí đó bằng $P^O = 1$ atm, P_i là áp suất riêng phần của i. Từ đó ta có:

$$\Delta G = (c\mu^o_C + cRT\ln P_C + d\mu^o_D + dRT\ln P_D)$$
$$-(a\mu^o_A + aRT\ln P_A + b\mu^o_B + bRT\ln P_B)$$

$$= (c\mu^o_C + d\mu^o_D) - (a\mu^o_A + b\mu^o_B)$$
$$+ RT\,[(\ln P^c_C + \ln P^d_D) - (\ln P^a_A + \ln P^b_B)]$$

Gọi ΔG^o là biến thiên entanpi tự do chuẩn của hệ nghĩa là khi A,B,C,D đều ở trạng thái chuẩn $P^o = 1$ atm, ta có:

$$\Delta G^o = (c\mu^o_D + c\mu^o_C) - (a\mu^o_A + b\mu^o_B)$$

Từ đó ta có:

$$\Delta G = \Delta G^o + RT\ln\frac{P^c_C \cdot P^d_D}{P^a_A \cdot P^b_B} \quad \text{(IV.1)}$$

Khi phản ứng đạt trạng thái cân bằng thì $\Delta G = 0$, do đó ta có:

$$\Delta G^o = -RT\ln\frac{P^c_C \cdot P^d_D}{P^a_A \cdot P^b_B} \quad \text{(IV.2)}$$

Trong hệ thức trên P_A, P_B, P_C, P_D là áp suất riêng phần của các khí A, B,C,D khi hệ đạt trạng thái cân bằng nên được gọi là **áp suất cân bằng**.

• Vì đối với một chất, μ^o_i chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ (thường kí hiệu là $\mu^o_{i,T}$), nên đối với một phản ứng cần xét tại một nhiệt độ T xác định, ΔG^o = const. Do đó từ hệ thức IV.2 ta có:

$$\boxed{\frac{P^c_C \cdot P^d_D}{P^a_A \cdot P^b_B} = K_p = \text{const}} \quad \text{(IV.3)}$$

K_p được gọi là **hằng số cân bằng**, chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

Tại một nhiệt độ xác định, khi một phản ứng xác định đạt trạng thái cân bằng thì K_p có một giá trị xác định không đổi.

Đó là nội dung của định luật quen thuộc trong hóa học được gọi là **định luật tác dụng khối lượng** hay **định luật Guldberg – Waage** (1867).

• Ở đây ta cũng cần nhắc lại rằng, trong hệ thức IV.3, kí hiệu P_A chẳng hạn chỉ là số đo của áp suất riêng phần P_A của A khi áp suất này tính ra atm: $\frac{P_A(atm)}{P^o(atm)} = \frac{P_A(atm)}{1\ (atm)} = P_A$

Vì vậy P_A cũng như P_B, P_C, P_D và hằng số cân bằng K_p không có thứ nguyên.(1).

• Thay IV.3 vào IV.2 ta có:

$$\boxed{\Delta G^o = -RT \ln K_p} \qquad (IV.4)$$

• Thay IV.4 vào IV.1 ta được:

$$\boxed{\Delta G = RT\left(-\ln K_p + \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}\right)} \qquad (IV.5)$$

Hệ thức này được gọi là **phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff**.

Xem lại phần lập luận ở trên ta sẽ thấy biểu thức phân số trong IV.5 không bằng K_p vì các áp suất P_C, P_D, P_A, P_B không phải là các áp suất cân bằng. Vì vậy người ta thường gọi biểu thức đó là **thương số phản ứng** $Q = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$

Định luật tác dụng khối lượng là một trong các định luật cơ bản của hóa học, thường nói đến luôn.

Hệ thức IV.4 thường được sử dụng trong việc xác định hằng số cân bằng K_p.

Ta sẽ sử dụng phương trình Van't Hoff để xét chiều diễn biến của một phản ứng hóa học.

---

1) Nếu áp suất tính ra Pa (hệ SI) thì $P_A = \frac{P'_A\ (P_a)}{1{,}013 \cdot 10^5\ (P_a)}$

Ứng dụng. Trong phản ứng $H_2(k) + I_2(k) \rightleftharpoons 2HI(k)$ được nêu ở trên, lúc đầu có 1 mol H_2 và 1 mol I_2, ở 1000 K chỉ có 0,735 mol H_2 tác dụng với 0,735 mol I_2 tạo ra 1,47 mol HI.

Hãy tính hằng số cân bằng K_p ở điều kiện nói trên:

- Ở trạng thái cân bằng ta có 1,47 mol HI, (1 – 0,735) = 0,265 mol H_2 và 0,265 mol I_2. Tổng lượng chất n = 2 mol. Gọi x là phân số mol: $x_i = \dfrac{n_i}{n}$

Ta có: $$x_{H_2} = \frac{0{,}265}{2} = 1{,}325; \quad x_{I_2} = 0{,}1325;$$

$$x_{HI} = \frac{1{,}47}{2} = 0{,}735.$$

Theo định luật Dalton $P_i = x_i P$, vì áp suất chung P = 1 atm nên ta có: $P_{HI} = 0{,}735 \cdot 1 = 0{,}735$ atm,

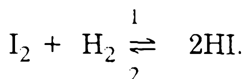
$$P_{H_2} = P_{I_2} = 0{,}1325 \cdot 1 = 0{,}1325 \text{ atm}$$

Từ đó ta có: $$K_P = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} \cdot P_{I_2}} = \frac{(0{,}735)^2}{0{,}1325 \cdot 0{,}1325} = \mathbf{30{,}7}$$

1.3. BIỂU THỨC CỦA HẰNG SỐ CÂN BẰNG TRONG CÁC TRƯỜNG HỢP KHÁC NHAU

1.3.1. Phản ứng thuận, phản ứng nghịch

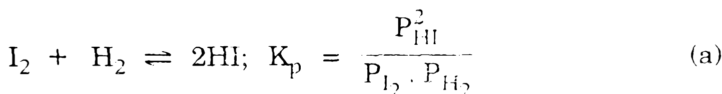
- Ta đã xét phản ứng



$$I_2 + H_2 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2HI.$$

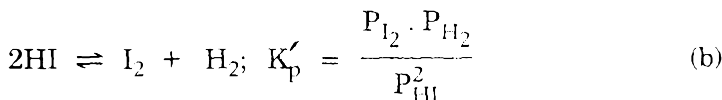
Đó là phản ứng hai chiều.

Trong phản ứng tổng hợp HI thì HI là sản phẩm, viết ở vế phải của phương trình phản ứng và trong biểu thức của hằng số cân bằng, áp suất P_{HI}^2 được viết ở tử số:



$$I_2 + H_2 \rightleftharpoons 2HI; \quad K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{I_2} \cdot P_{H_2}} \qquad (a)$$

Trong phản ứng phân hủy HI thì I_2 và H_2 là sản phẩm, viết ở vế phải và trong biểu thức của hằng số cân bằng, áp suất của I_2 và H_2 được viết ở tử số:



$$2HI \rightleftharpoons I_2 + H_2; \quad K'_p = \frac{P_{I_2} \cdot P_{H_2}}{P_{HI}^2} \qquad (b)$$

So sánh (a) và (b) ta dễ dàng thấy rằng:

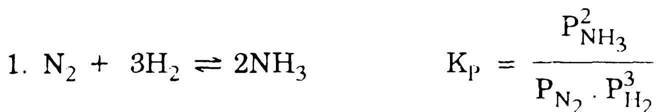
$$\mathbf{K'_p} = \frac{1}{K_p}.$$

Như vậy hằng số cân bằng của phản ứng nghịch bằng nghịch đảo hằng số cân bằng của phản ứng thuận.

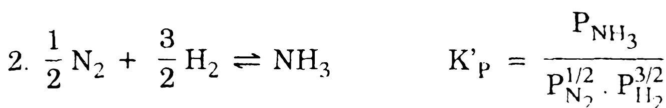
1.3.2. Phương trình phản ứng và hằng số cân bằng

• Ứng với cùng một phản ứng, nhưng phương trình phản ứng có thể được viết với tập hợp các hệ số tỉ lượng khác nhau.

Ví dụ, phản ứng tổng hợp NH_3 từ N_2 và H_2 có thể viết:



1. $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 \qquad K_p = \dfrac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3}$



2. $\dfrac{1}{2}N_2 + \dfrac{3}{2}H_2 \rightleftharpoons NH_3 \qquad K'_p = \dfrac{P_{NH_3}}{P_{N_2}^{1/2} \cdot P_{H_2}^{3/2}}$

Trong trường hợp đó, hằng số cân bằng có giá trị khác nhau.

Vì các hệ số tỉ lượng trong phương trình (1) gấp hai lần các hệ số tỉ lượng tương ứng trong phương trình (2) nên ta dễ dàng thấy rằng $\mathbf{K_p = K'^2_p}$.

1.3.4. Các hằng số cân bằng K_p, K_c, K_x

- Xét phản ứng: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

Ở trên, trong biểu thức của hằng số cân bằng, thành phần của các chất tham gia phản ứng ở trạng thái cân bằng được biểu thị qua các áp suất riêng phần P_i của chúng, vì vậy hằng số cân bằng được kí hiệu là K_p.

Ta đã biết với phản ứng trên ta có:

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \qquad \text{(a)}$$

Nồng độ của một chất được biểu thị bằng hệ thức: $C_i = \frac{n_i}{V}$ (mol/l), trong đó n_i là lượng chất của i và V là thể tích chung của hỗn hợp.

Ta cũng đã biết, đối với khí lí tưởng: $P_i = \frac{n_i}{V}RT = C_iRT$, chẳng hạn, đối với chất A : $P_A = C_A \cdot RT$, đối với các chất khác ta cũng có các hệ thức tương ứng.

Thay các trị này vào (a) ta có:

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \underbrace{\frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}}_{\text{(I)}} \cdot \underbrace{\frac{(RT)^c \cdot (RT)^d}{(RT)^a \cdot (RT)^b}}_{\text{(II)}} \qquad \text{(b)}$$

Ta đã biết K_p = const và biểu thức (II) ở vế phải của hệ thức trên cũng bằng hằng số nên **biểu thức (I) cũng bằng một hằng số**.

Vì trong biểu thức (I) thành phần của các chất tham gia phản ứng được biểu thị bằng nồng độ C nên hằng số trên được kí hiệu là K_c.

$$K_c = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} = \frac{[C]^c\,[D]^d}{[A]^a\,[B]^b} \qquad \text{(c)}$$

Hệ thức (b) như vậy có thể viết:

$$K_p = K_c.(RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

hay $$\boxed{K_p = K_c(RT)^{\Delta n}} \qquad \text{(IV.6)}$$

với **$\Delta n = (c + d) - (a + b)$**. Đó là hệ thức liên hệ giữa K_p và K_c

Ta cần lưu ý rằng, vì ở đây P thường tính ra atm, V tính ra lít nên $R = \dfrac{P_o V_o}{T_o} = \dfrac{1.22{,}4}{273{,}15} = \mathbf{0{,}082}$ latm/mol K.

- Thành phần các chất trong hỗn hợp còn được biểu diễn qua phân số mol x_i của chúng $\left(x_i = \dfrac{n_i}{\sum n_i}\right)$.

Theo định luật Dalton: $P_i = x_i P$, trong đó P là áp suất chung của hỗn hợp khí. Thay $P_A = x_A P$, $P_B = x_B P$ ... vào hệ thức của K_p ta được:

$$K_p = \frac{P_C^c . P_D^d}{P_A^a . P_B^b} = \underset{\text{(I)}}{\frac{x_C^c . x_D^d}{x_A^a . x_B^b}} . \underset{\text{(II)}}{\frac{P^c . P^d}{P^a . P^b}} \qquad \text{(d)}$$

Vì K_p = const và biểu thức (II) ở vế phải của hệ thức trên cũng bằng một hằng số nên **biểu thức (I) cũng bằng một hằng số**. Vì trong biểu thức (I) thành phần của các chất được biểu thị bằng phân số mol x nên hằng số nói trên được ký hiệu là K_x.

$$K_x = \frac{x_C^c . x_D^d}{x_A^a . x_B^b}$$

Hệ thức (d) như vậy có thể viết:

$$K_p = K_x.P^{(c+d-a-b)} \text{ hay } \boxed{K_p = K_x.P^{\Delta n}} \qquad \text{(IV.7)}$$

với $\Delta n = (c+d) - (a+b)$. Đó là hệ thức liên hệ giữa K_p và K_x.

• Từ IV.6 và IV.7 ta thấy rằng nếu $\Delta n = 0$ nghĩa là nếu tổng các hệ số tỉ lượng ứng với các chất khí tham gia phản ứng ở hai vế của phương trình phản ứng bằng nhau: (a + b) = (c + d) thì $\mathbf{K_p = K_c = K_x}$.

Từ IV.7 ta thấy rằng nếu áp suất chung P của hỗn hợp khí bằng đơn vị **(P = 1 atm)** thì $\mathbf{K_p = K_x}$.

• Vì K_p chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ nên K_c cũng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, đối với K_x hệ thức IV.7 cho thấy, ngoài nhiệt độ T, K_x còn phụ thuộc vào áp suất chung P khi $\Delta n \neq 0$.

Ứng dụng 1. Xét phản ứng: $H_2(k) + I_2(k) = 2HI(k)$ biết rằng ở T = 1000 K và P = 1 atm thì $K_p = 30{,}7$. Hãy tính K_c và K_x.

• Trong trường hợp này $\Delta n = 2-(1+1) = 0$ nên $K_p = K_c(RT)^0 = K_c$ nghĩa là $K_c = 30{,}7$. Vì $\Delta n=0$ nên $K_p = K_x$ hay $K_x = 30{,}7$.

Ứng dụng 2. Xét phản ứng: $N_2(k) + 3H_2(k) \rightleftharpoons 2NH_3\ (k)$

Biết rằng ở T = 673 K và P = 1 atm thì $K_p = 1{,}64.10^{-4}$. Hãy tính K_c, K_x.

• Trong trường hợp này ta có $\Delta n = 2 -(3+1) = -2$.

$$K_p = K_c(RT)^{-2}$$

hay $K_c = \dfrac{K_p}{(RT)^{-2}} = K_p.(RT)^2 = 1{,}64.10^{-4}(0{,}082.673)^2 = \mathbf{0{,}5}$

Vì P = 1 atm nên $\mathbf{K_x = K_p = 1{,}64.10^{-4}}$.

1.3.4. Dung dịch loãng

• Đối với phản ứng giữa các chất khí, nếu áp suất không quá lớn người ta coi các chất khí như là các khí lí tưởng và sử dụng các biểu thức K_p, K_c, K_x như đã nói ở trên.

Đối với các phản ứng trong dung dịch loãng, các biểu thức của hằng số cân bằng cũng có dạng giống như các biểu thức áp dụng cho các khí lí tưởng.

Với phản ứng aA + bB ⇌ cC + dD ta có:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \qquad K_x = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b}$$

1.3.5. PHẢN ỨNG TRONG HỖN HỢP CÁC KHÍ THỰC, TRONG DUNG DỊCH THỰC

• Hỗn hợp khí thực, dung dịch thực được hiểu là hỗn hợp khí có áp suất lớn, dung dịch có nồng độ lớn.

Do có sự tương tác giữa các phân tử nên đối với hỗn hợp khí có áp suất lớn, trong biểu thức của hằng số cân bằng người ta thay áp suất P_i bằng **hoạt áp** f_i với $f = \gamma.P$, γ được gọi là **hệ số hoạt áp**: $\gamma \leq 1$ (đối với khí lí tưởng thì $\gamma = 1$, khi đó hoạt áp trùng với áp suất).

Nếu phản ứng xảy ra ở áp suất lớn, thay K_p bằng K_f

$$K_f = \frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b}$$

Kí hiệu f trong biểu thức đó, chẳng hạn f_C cùng được hiểu là tỉ số $\frac{f_C}{f^o}$ (không thứ nguyên), f^o là hoạt áp ở điều kiện chuẩn P^o = 1 atm. Tuy nhiên ở áp suất 1 atm người ta coi $\gamma = 1$ nên f^o trùng với P^o và bằng 1 atm. Do đó $\frac{f_C(atm)}{1(atm)} = f_C$, do đó f_C trong biểu thức chỉ là số đo của hoạt áp (không thứ nguyên).

Phân số mol x_i thay bằng a_i với $a_i = \gamma_i x_i$ (a)

Nồng độ C_i thay bằng a_i với $a_i = \gamma_i C_i$ (b)

a được gọi là **hoạt độ**, γ ở đây được gọi là **hệ số hoạt độ**.

Các hệ thức (a) và (b) có dạng giống nhau nhưng γ_i trong hai hệ thức có giá trị khác nhau.

Hệ số hoạt độ γ thay đổi theo nồng độ nên đối với cùng một chất, tại những nồng độ khác nhau, γ cũng có giá trị khác nhau.

Thí dụ, đối với ion H^+ trong dung dịch nước, với nồng độ $C = 5.10^{-4}$ mol/l thì $\gamma = 0{,}976$, với nồng độ $C = 0{,}1$ mol/l thì $\gamma = 0{,}825$.

Do đó, hệ số hoạt độ rất khó xác định một cách chính xác. Người ta thường cho thêm một chất điện li trơ vào dung môi để giữ cho γ không đổi trong quá trình phản ứng.

Như vậy, đối với các phản ứng khí ở áp suất cao hay đối với các phản ứng trong dung dịch có nồng độ lớn, một cách chính xác người ta thay áp suất bằng hoạt áp f, thay nồng độ C, phân số mol x bằng hoạt độ a.

$$K_f = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \cdot \frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} = K_p \cdot K_\gamma$$

$$K_a = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot \frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} = K_c \cdot K_\gamma$$

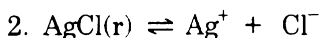
$$K_a = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} \cdot \frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} = K_x \cdot K_\gamma$$

Trên thực tế, đối với trường hợp áp suất không quá cao, nồng độ không quá lớn, một cách gần đúng người ta vẫn thường sử dụng các biểu thức K_p, K_c, K_x áp dụng đối với khí lí tưởng hay đối với dung dịch loãng.

1.3.6. PHẢN ỨNG CÓ SỰ THAM GIA CỦA CHẤT RẮN VÀ CHẤT LỎNG

• Chất rắn có thể tham gia phản ứng khí hay phản ứng trong dung dịch:


Ví dụ: 1. $C(r) + CO_2(k) \rightleftharpoons 2CO(k)$


2. $AgCl(r) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$

Hóa thế của các chất rắn hầu như không phụ thuộc vào áp suất. Vì vậy, hóa thế của chúng bằng chính hóa thế của chất nguyên chất ở trạng thái chuẩn: $\mu = \mu^o$.

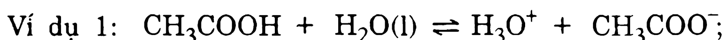
Do đó hoạt độ của các chất rắn tham gia phản ứng được coi bằng 1 và vì vậy, chất rắn không có mặt trong biểu thức của hằng số cân bằng.

Với ví dụ 1: $K_p = \dfrac{P^2_{CO}}{P_{CO_2}}$

Với ví dụ 2: $K_c = [Ag^+][Cl^-]$

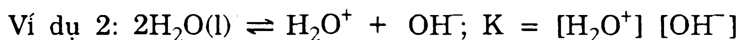
(Trong trường hợp này K được coi là tích số tan)

. Trong dung dịch nước, hoạt độ của nước tham gia phản ứng cũng không có mặt trong biểu thức của K.



Ví dụ 1: $CH_3COOH + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$;

$$K_c = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$



Ví dụ 2: $2H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O^+ + OH^-$; $K = [H_2O^+][OH^-]$

(Trong trường hợp này K được gọi là tích số ion của nước)

1.4. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HẰNG SỐ CÂN BẰNG

1.4.1. Xác định hằng số cân bằng từ nồng độ cân bằng của các chất

Ta trở lại ví dụ về phản ứng: $I_2 + H_2 \rightleftharpoons 2HI$, xảy ra ở 1000K. Với giả thiết, ban đầu ta có 1 mol I_2 và 1 mol H_2 trong một bình phản ứng 1 lit và sau khi phản ứng kết thúc ta có 1,47 mol HI.

• Gọi x là lượng chất của I_2 và đồng thời là lượng chất của H_2 đã tiêu thụ, ta có:

	I_2	H_2	HI
Nồng độ ban đầu [mol/l]	1	1	0
Nồng độ biến thiên [mol/l]	-x	-x	+2x
Nồng độ cân bằng [mol/l]	1-x	1-x	2x

Vì $2x = 1,47$ mol nên $x = 1,47 : 2 = 0,735$ mol

Từ đó: $1 - x = 1 - 0,735 = 0,265$

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(1,47)^2}{0,265 . 0,265} = 30,7$$

Vì $\Delta n = 0$ nên $\mathbf{K_p = K_c = 30,7}$.

Như vậy, nếu biết nồng độ ban đầu của các chất phản ứng và nồng độ cân bằng của một trong các chất tham gia phản ứng ta sẽ xác định được hằng số cân bằng của phản ứng.

1.4.2. XÁC ĐỊNH HẰNG SỐ CÂN BẰNG TỪ CÔNG THỨC: $\Delta G^o = -RT\ln K_p$ (a)

- Từ (a) ta thấy, nếu biết ΔG^o ta xác định được K_p.

ΔG^o thường được xác định từ hệ thức: $\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$

- Xét phản ứng: $CO_2(k) + H_2(k) \rightleftharpoons CO(k) + H_2O(k)$

xảy ra ở $T = 298$ K và $P = 1$ atm (điều kiện tiêu chuẩn)

Ta đã biết cách tính ΔS^o, ΔH^o từ các dữ liệu ghi trong các bảng số.

- Với phản ứng trên: $\Delta H^o = -41160$ J/mol; $\Delta S^o = 42,4$ J/mol K

Ta có: $\Delta G^o = -41170 = -298.42,4 = -53795,2$ J/mol

Từ (a) ta có: $\ln K_p = \dfrac{-53795,2}{-(8,314 . 298)} = 21,71$

hay $\mathbf{K_p = 2,69.10^9}$

1.4.3. Xác định hằng số cân bằng từ các hằng số cân bằng đã biết

Ví dụ: Đã biết:

1) Với phản ứng: $2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$ $K'_p = 4.10^{-21}$

2) Với phản ứng: $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ $K''_p = 3,45$

Tính K_p của phản ứng: $SO_2 + CO_2 \rightleftharpoons SO_3 + CO$

(Cả ba phản ứng đều xảy ra ở cùng một nhiệt độ T = 1000 K)

- Với (1) ta có:

$$K'_p = \frac{P^2_{CO} \cdot P_{O_2}}{P^2_{CO_2}}$$

Với (2) ta có:

$$K''_p = \frac{P^2_{SO_3}}{P^2_{SO_2} \cdot P_{O_2}}$$

Với phản ứng cần xét ta có:

$$K_p = \frac{P_{SO_3} \cdot P_{CO}}{P_{SO_2} \cdot P_{CO_2}}$$

Nếu nhân K'_p với K''_p ta có: $K'_p \cdot K''_p = \dfrac{P^2_{SO_3} \cdot P^2_{CO}}{P^2_{SO_2} \cdot P^2_{CO_2}}$

Ta dễ dàng thấy rằng: $K^2_p = K'_p \cdot K''_p$

hay $K_p = \sqrt{K'_p \cdot K''_p} = \sqrt{4 \cdot 10^{-21} \cdot 3{,}45} = \mathbf{1{,}17.10^{-10}}$

Ứng dụng. Cho phản ứng: $2NOCl(k) \rightleftharpoons 2NO(k) + Cl_2(k)$

Biết rằng, khi cho 2,00 mol NOCl vào một bình 1,00 l thì khi cân bằng được thiết lập, nồng độ của NO là 0,66 mol/l. Tính K_c ở 298 K (điều kiện thí nghiệm).

- $K_c = \dfrac{[NO]^2 [Cl_2]}{[NOCl]^2}$ Xét nồng độ cân bằng của các chất:

	[NOCl]	[NO]	$[Cl_2]$
Nồng độ ban đầu (M)	2,00	0	0
Nồng độ biến đổi (M)	-0,66	+0,66	+ 1/2(0,66)
Nồng độ cân bằng (M)	1,34	0,66	0,33

$$K_c = \frac{(0{,}66)^2 (0{,}33)}{(1{,}34)^2} = \mathbf{0{,}080}$$

1.5. PHƯƠNG TRÌNH ĐẲNG NHIỆT VAN'T HOFF VÀ CHIỀU DIỄN BIẾN CỦA PHẢN ỨNG HÓA HỌC

• Ở đầu chương ta đã xét phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff (IV.5)

$$\Delta G = RT\left(-\ln K_p + \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}\right)$$

Với $Q = \dfrac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$ ta có

$$\boxed{\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K_p}} \qquad \text{(IV.8)}$$

Ta đã biết Q được gọi là thương số phản ứng, các áp suất P_i trong biểu thức của Q không phải là các áp suất cân bằng mà là các áp suất ở các trạng thái bất kì.

Từ hệ thức IV.8 Ta có:

• Khi $\dfrac{Q}{K} < 1 \rightarrow \Delta G < 0$, phản ứng xảy ra tự phát chuyển về trạng thái cân bằng.

• Khi $\dfrac{Q}{K} = 1 \rightarrow \Delta G = 0$ phản ứng đạt trạng thái cân bằng.

• Khi $\dfrac{Q}{K} > 0 \rightarrow \Delta G > 0$, phản ứng không tự phát (theo chiều thuận)

• Trong trường hợp Q < K hệ chưa cân bằng. Vì trong biểu thức của Q, áp suất của các sản phẩm được ghi ở tử số và áp suất của các chất phản ứng được ghi ở mẫu số nên phản ứng tiếp tục diễn biến theo chiều: chất phản ứng → sản phẩm đến khi Q = K nghĩa là đến khi phản ứng đạt được trạng thái cân bằng.

• Trong trường hợp ngược lại, khi Q > K thì hệ cũng không ở trạng thái cân bằng. Tuy nhiên, trong trường hợp này, nồng độ của sản phẩm quá lớn nên phản ứng sẽ xảy ra theo chiều ngược lại: sản phẩm → chất phản ứng đến khi Q = K nghĩa là đến khi hệ đạt trạng thái cân bằng.

• Ta thấy, tương quan giữa Q và K cho phép ta biết phản ứng đã cân bằng chưa và nếu chưa cân bằng thì phản ứng sẽ xảy ra theo chiều hướng nào.

> **Ứng dụng**. Xét phản ứng n–butan ⇌ iso–butan xảy ra trong bình V = 1 lít, ở $25^{O}C$ với K_c = 2,5
>
> Xét điều gì sẽ xảy ra khi: 1) [n] = 1 mol/l, [iso] = 1 mol/l
>
> 2) [n] = 0,5 mol/l, [iso] = 1,5 mol/l
>
> • 1) $Q_c = \frac{[iso]}{[n]} = \frac{1}{1} = 1$; Vì $Q_c < K_c$ nên phản ứng diễn biến theo chiều n–butan → iso–butan đến khi $Q_c = K_c$.
>
> 2) $Q_c = \frac{[iso]}{[n]} = \frac{1,5}{0,5} = 3$, Vì $Q_c > K_c$ nên phản ứng diễn biến theo chiều ngược lại : iso–butan → n–butan đến khi $Q_c = K_c$.

2. CHUYỂN DỊCH CÂN BẰNG, NGUYÊN LÍ LE CHATELIER

• Sự chuyển hệ từ một trạng thái cân bằng này sang một trạng thái cân bằng khác do sự thay đổi các yếu tố cân bằng như nhiệt độ, áp suất chung của hệ, nồng độ của một hay một số chất tham gia phản ứng gọi là sự chuyển dịch cân bằng.

2.1. SỰ BIẾN ĐỔI HẰNG SỐ CÂN BẰNG K THEO NHIỆT ĐỘ. HỆ THỨC ĐẲNG ÁP VAN'T HOFF

• Xuất phát từ hệ thức $\Delta G^{O} = -RTlnK$ hay $lnK = -\frac{\Delta G^{O}}{RT}$ ta có:

$$\frac{d\ln K}{dT} = -\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta G^o}{RT}\right) = -\frac{1}{R}\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta G^o}{T}\right) \quad (a)$$

Mặt khác, theo hệ thức Gibbs – Helmholtz (III.27) ta có:

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta G^o}{T}\right) = -\frac{\Delta H^o}{T^2} \quad (b)$$

Thay (b) vào (a) ta được:

$$\boxed{\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H^o}{RT^2}} \quad \text{(IV.9)}$$

Hệ thức này cho biết sự phụ thuộc của hằng số cân bằng K vào nhiệt độ (khi áp suất P không đổi) được gọi là **hệ thức đẳng áp Van't Hoff**.

– Nếu $\Delta H^o > 0$ (phản ứng thu nhiệt) thì $\frac{d\ln K}{dT} > 0$, nghĩa là khi **nhiệt độ tăng thì giá trị của hằng số cân bằng cũng tăng**. Nếu hệ đang ở trạng thái cân bằng, nếu ta làm tăng nhiệt độ của hệ thì vì hằng số cân bằng tăng nên phản ứng lại tiếp tục diễn biến từ trái sang phải đến khi đạt trạng thái cân bằng mới.

– Nếu $\Delta H^o < 0$ (phản ứng phát nhiệt) thì $\frac{d\ln K}{dT} < 0$, **hằng số cân bằng K biến thiên ngược chiều với nhiệt độ.**

Khi hệ đang ở trạng thái cân bằng nếu ta làm tăng nhiệt độ của hệ thì cân bằng của phản ứng chuyển dịch từ phải sang trái.

– Nếu $\Delta H^o = 0$, phản ứng không thu hay phát nhiệt, thì hằng số cân bằng K không phụ thuộc vào nhiệt độ.

• Hệ thức đẳng áp Van't Hoff có thể viết dưới dạng tích phân:

$$\boxed{\ln\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \int_{T_1}^{T_2}\frac{\Delta H^o}{RT^2}\,dT} \quad \text{(IV.10)}$$

• Trong khoảng nhiệt độ hẹp ($T_2 - T_1$ nhỏ), có thể coi ΔH^o bằng một hằng số, khi đó IV.10 có dạng:

$$\ln\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{-\Delta H^o}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad (IV.11)$$

Hệ thức này thường được sử dụng một cách phổ biến.

Ứng dụng. Xét phản ứng $H_2O(k) + CO(k) \rightleftharpoons CO_2(k) + H_2(k)$.

Ở T = 690 K thì K_p = 10,0. Tính K_p ở T = 800 K.

Biết rằng, trong khoảng nhiệt độ này, ΔH^o được coi là không đổi và bằng – 42676,8 J/mol.

• Áp dụng IV.11 ta có:

$$\ln\frac{K_{800}}{K_{690}} = -\frac{42676{,}8}{8{,}314}\left(\frac{1}{800} - \frac{1}{690}\right) = -1{,}023$$

$$\rightarrow \frac{K_{800}}{K_{690}} = 0{,}359 \rightarrow K_{800} = 0{,}359.10 = 3{,}59.$$

Như vậy, ở 800K ta có $\mathbf{K_p = 3{,}59}$.

Ta thấy, vì là phản ứng phát nhiệt $\Delta H^o < 0$ nên khi nhiệt độ tăng, hằng số cân bằng giảm. Cân bằng của phản ứng chuyển dịch về phía trái, sản phẩm (CO_2, H_2) thu được giảm.

2.2. HIỆU ỨNG NỒNG ĐỘ

Trước hết ta cần lưu ý rằng, hằng số cân bằng K phụ thuộc vào nhiệt độ nhưng không phụ thuộc vào nồng độ. Khi thay đổi nồng độ của các chất tham gia phản ứng, hằng số cân bằng luôn luôn không đổi.

Xét phản ứng:



$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

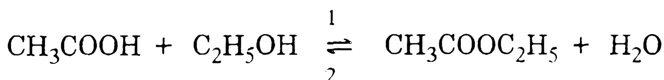
Tại một nhiệt độ T xác định, khi cân bằng được thiết lập ta có:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \text{const}$$

– Nếu ta làm giảm nồng độ của sản phẩm (C, D hoặc cả hai) hay làm tăng nồng độ của chất phản ứng (A, B hoặc cả hai) thì thương số phản ứng $Q < K_c$, hệ trở nên không cân bằng và phản ứng tiếp tục tiếp diễn theo chiều từ trái sang phải (làm tăng sản phẩm, làm giảm chất phản ứng), đến khi $Q = K_c$ khi đó, người ta nói, cân bằng chuyển dịch về phía phải (mặc dù K_c = const).

– Ngược lại, nếu ta làm tăng nồng độ của sản phẩm (ở tử số) hoặc làm giảm nồng độ của chất phản ứng (ở mẫu số) thì Q trở nên lớn hơn K_c ($Q > K_c$) hệ trở nên không cân bằng và phản ứng sẽ diễn biến theo chiều từ phải sang trái đến khi $Q = K_c$. Khi đó, người ta nói: cân bằng chuyển dịch về phía trái.

Ứng dụng. Xét phản ứng este hóa xảy ra trong một dung môi trơ:



$$CH_3COOH + C_2H_5OH \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Hỏi điều gì sẽ xảy ra nếu trong quá trình phản ứng người ta liên tục tách H_2O ra khỏi hệ (thường sử dụng phương pháp cất đẳng phí).

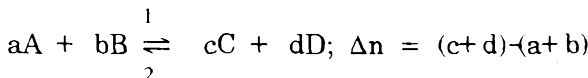
• Tại một nhiệt độ xác định: $K_c = \frac{[CH_3COOC_2H_5]\,[H_2O]}{[CH_3COOH]\,[C_2H_5OH]}$

Vì liên tục làm giảm $[H_2O]$ nên với khuynh hướng đạt trạng thái cân bằng, phản ứng liên tục tiếp diễn theo chiều thuận (1) tạo nên sản phẩm là este $CH_3COOC_2H_5$.

2.3. HIỆU ỨNG ÁP SUẤT

• Ta lưu ý rằng K_p, K_c chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, riêng $K_x = \frac{K_p}{P^{\Delta n}}$ còn phụ thuộc vào áp suất chung P của hệ khi $\Delta n \neq 0$, nghĩa là khi có sự khác nhau giữa số mol khí của sản phẩm và số mol khí của các chất phản ứng.

Xét phản ứng khí:



$$aA + bB \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} cC + dD; \ \Delta n = (c+d)-(a+b)$$

$$K_x = \frac{\left(\frac{n_C}{n}\right)^c \left(\frac{n_D}{n}\right)^d}{\left(\frac{n_A}{n}\right)^a \left(\frac{n_B}{n}\right)^b} = \frac{K_p}{P^{\Delta n}}$$

• Nếu $\Delta n = 0 \rightarrow P^{\Delta n} = 1 \rightarrow K_x = K_p$ do đó K_x không phụ thuộc vào áp suất.

• Khi $\Delta n > 0$ nếu P tăng thì K_x giảm nghĩa là n_C, n_D giảm, n_A, n_B tăng. Kết quả là cân bằng chuyển dịch về phía trái

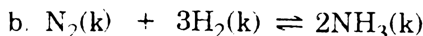
Nếu P giảm thì K_x tăng nghĩa là n_C, n_D tăng, n_A, n_B giảm. kết quả là cân bằng chuyển dịch về phía phải, làm tăng thêm lượng chất sản phẩm.

• Nếu $\Delta n < 0$ ta có kết quả ngược lại với trường hợp $\Delta n > 0$.

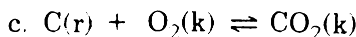
Ứng dụng. Xét hiệu ứng áp suất đến các phản ứng sau đây:



a. $2CO_2(k) \rightleftharpoons 2CO(k) + O_2(k)$



b. $N_2(k) + 3H_2(k) \rightleftharpoons 2NH_3(k)$



c. $C(r) + O_2(k) \rightleftharpoons CO_2(k)$

• a) $\Delta n = 3 - 2 = 1 > 0$, khi tăng áp suất P, cân bằng chuyển dịch về phía trái, khi giảm áp suất, cân bằng chuyển dịch về phía phải.

b) $\Delta n = 2 - (1 + 3) = -2 < 0$, khi tăng áp suất, cân bằng chuyển dịch về phía phải, khi giảm áp suất cân bằng chuyển dịch về phía trái.

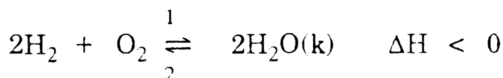
c) $\Delta n = 1 - 1 = 0$, áp suất không ảnh hưởng đến cân bằng phản ứng.

2.4. NGUYÊN LÍ CHUYỂN DỊCH CÂN BẰNG LE CHATELIER.

• Ảnh hưởng của các yếu tố cân bằng (nhiệt độ, nồng độ, áp suất) lên sự chuyển dịch cân bằng nói ở trên, đã được Le Chatelier (Lơ Satơliê) tổng hợp và khái quát hóa thành một nguyên lí được gọi là nguyên lí chuyển dịch cân bằng Le Chatelier.

Nếu một hệ đang ở trạng thái cân bằng mà ta thay đổi một trong các yếu tố cân bằng thì cân bằng của hệ sẽ chuyển dịch theo chiều có tác dụng chống lại sự thay đổi đó.

Ứng dụng. Xét chiều chuyển dịch cân bằng của phản ứng



$$2H_2 + O_2 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2H_2O(k) \qquad \Delta H < 0$$

a) Khi tăng nhiệt độ

b) Khi tăng áp suất

c) Khi dùng chất hấp thụ O_2 và giữ thể tích không đổi.

• a) $\Delta H < 0$, phản ứng phát nhiệt. Khi tăng nhiệt độ, cân bằng phản ứng không chuyển dịch về phía phải vì nhiệt độ phát ra càng làm tăng thêm nhiệt độ. Cân bằng sẽ chuyển dịch về phía trái (2) vì phản ứng nghịch là phản ứng thu nhiệt. Nhiệt mà hệ thu vào có tác dụng làm giảm hiệu ứng tăng nhiệt độ.

b) $\Delta n = 2 - (2 + 1) = -1 < 0$. Phản ứng này kèm theo sự giảm số mol khí của hệ. Khi tăng áp suất, cân bằng sẽ chuyển

dịch về phía phải vì sự giảm số mol khí của hệ có tác dụng làm giảm hiệu ứng tăng áp suất.

c) $K_c = \dfrac{[H_2O]^2}{[H_2]^2\,[O_2]}$. Khi O_2 bị hấp thụ, $Q_c > K_c$, cân bằng sẽ chuyển dịch về phía trái, tăng thêm nồng độ của O_2, làm giảm tác dụng mất khí O_2 do bị hấp thụ.

BÀI TẬP

1. Xét phản ứng: $2C + O_2 \rightleftharpoons 2CO$

Ở 815°C thì $K_p = 10$. Hãy tính áp suất riêng phần của các chất khí khi phản ứng đạt trạng thái cân bằng ở điều kiện t = 815°C và P = 1 atm.

2. Xét phản ứng: $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

Biết rằng ở 500°C thì $K_p = 1{,}44.10^{-5}$, hãy tính K_c.

Biết rằng $\Delta H = -104{,}9$ kJ, hãy tính K'_p ở 400°C.

3. Xét phản ứng: $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3(k)$, $\Delta G^o = -32{,}9$ kJ.

Hãy tính K_p ở 25°C.

4. Xét phản ứng: $\frac{3}{2} O_2 \rightarrow O_3$

Biết rằng ở 25°C thì $K_p = 2{,}47.10^{-29}$, hãy tính ΔG^o

5. Các phản ứng sau đây xảy ra ở 25°C

$S(r) + O_2(k) \rightleftharpoons SO_2(k)$, $K_1 = 4{,}2.10^{52}$

$SO_2(k) + \frac{1}{2} O_2(k) \rightleftharpoons SO_3(k)$, $K_2 = 2{,}6.10^{12}$

Hãy tính hằng số cân bằng của phản ứng:

$S(r) + \frac{3}{2}O_2(k) \rightleftharpoons SO_2(k)$.

6. Một bình 2 l chứa 2,0 mol Br_2. Biết rằng ở 1755 K thì 1% khối lượng Br_2 phân li thành Br. $Br_2(k) \rightleftharpoons 2Br(k)$

Hãy tính K_c ở nhiệt độ trên.

7. Xét phản ứng: $2NO(k) + O_2(k) \rightleftharpoons 2NO_2(k)$

Ở nhiệt độ T = 1000 K thì K_c = 1,20

Ở một thời điểm nào đó ta có:

$[O_2]$ = 1,25 M, [NO] = 2,25 M; $[NO_2]$ = 3,25 M.

Hãy cho biết khi đó hệ có ở trạng thái cân bằng không ?

Nếu không thì phản ứng sẽ tiếp tục xảy ra theo chiều hướng nào ?

8. Xét phản ứng $2NOBr(k) \rightleftharpoons 2NO(k) + Br_2(k)$, ΔH = −344 kJ

Ở 25°C với K_p = 0,16 hệ đã đạt trạng thái cân bằng. Hỏi cân bằng sẽ chuyển dịch về phía nào khi:

a) thêm $Br_2(k)$
b) bớt lượng NOBr
c) tăng thể tích bình chứa
d) giảm nhiệt độ.

ĐÁP SỐ:

1. P_{CO} = 0,92 atm, P_{CO_2} = 0,08 atm

2. $K_c = 5{,}79.10^{-2}$, $K'_p = 1{,}6.10^{-4}$

3. $K_p = e^{13.28} = 5{,}9.10^5$

4. ΔG^o = 163 kJ.mol

5. $K = 1;09.10^{65}$

6. $K_c = 4.10^{-4}$

7. Từ phải sang trái

8. a) phải sang trái c) trái sang phải

b) phải sang trái d) trái sang phải

V. CÂN BẰNG PHA

1. KHÁI NIỆM PHA VÀ CÂN BẰNG PHA

1.1. PHA

• Hệ đồng thể là hệ có thành phần và cấu trúc đồng nhất ở mọi điểm trong hệ.

• Hệ dị thể là hệ có hai hay nhiều phần đồng thể khác nhau.

Mỗi phần đồng thể tạo thành một pha. Ví dụ, nước và hơi nước tạo thành hai pha: pha lỏng và pha hơi, ngăn cách nhau bởi mặt thoáng của nước.

Như vậy, pha là mỗi phần đồng thể trong hệ dị thể.

Hệ đồng thể chỉ tạo bởi một pha duy nhất.

Hỗn hợp các chất khí luôn luôn tạo thành một pha

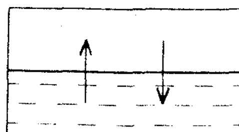
Hỗn hợp các chất lỏng hòa tan vào nhau (ví dụ nước + rượu) tạo thành một pha.

Hai dạng thù hình khác nhau của cùng một chất (ví dụ graphit và kim cương) tạo thành hai pha khác nhau.

Dung dịch rắn của hai chất (ví dụ: Ag–Au, Cu–Ni) tạo thành một pha còn trong trường hợp chung, mỗi chất rắn tạo thành một pha.

1.2. KHÁI NIỆM CÂN BẰNG PHA

1.2.1. Cân bằng lỏng hơi



Để làm ví dụ, trước hết ta xét cân bằng giữa pha lỏng và pha khí (chẳng hạn nước và hơi nước).

• Ở trạng thái lỏng, lực tương tác giữa các phần tử tương đối lớn. Vì vậy chất lỏng có một thể tích xác định và có một mặt thoáng ngăn cách với pha khí. Tuy nhiên, động năng của các phân tử không đồng đều. Trên mặt thoáng của chất lỏng luôn luôn có những phân tử, với một động năng tương đối lớn, thắng được lực hút của các phân tử khác, thoát khỏi pha lỏng chuyển sang dạng hơi.

• Nếu đựng chất lỏng trong một bình kín (tránh sự khuếch tán các phân tử hơi trong không khí) thì còn xảy ra một quá trình ngược lại: do chuyển động hỗn loạn một số phân tử hơi va chạm vào mặt thoáng của pha lỏng, ngưng tụ trở lại chuyển sang dạng lỏng.

Cũng như hiện tượng cân bằng hóa học, khi hai quá trình này đạt tốc độ như nhau thì áp suất hơi trong pha khí không đổi. Khi đó hệ đạt trạng thái cân bằng. Cân bằng này được gọi là **cân bằng pha**, cân bằng vật lí hay cân bằng dị thể.

• Giống như cân bằng hóa học, cân bằng pha cũng thuộc loại cân bằng động (luôn luôn tiếp tục xảy ra sự chuyển hóa qua lại lỏng $\rightleftharpoons$ hơi nhưng với tốc độ bằng nhau).

Cân bằng mà ta vừa xét là cân bằng giữa pha lỏng và pha hơi nên cân bằng này được gọi là **cân bằng lỏng hơi.**

1.2.2. Áp suất hơi bão hòa

• Khi hệ đạt trạng thái cân bằng, đối với một chất xác định và tại một nhiệt độ xác định, pha hơi có một áp suất riêng xác định gọi là **áp suất hơi cân bằng** hay **áp suất hơi báo hòa**.

• Áp suất hơi cân bằng phụ thuộc vào bản chất của chất lỏng và phụ thuộc vào nhiệt độ.

• Lực tương tác giữa các phân tử của chất nào càng yếu thì các phân tử của chất ấy càng dễ tách ra khỏi tập hợp ngưng tụ của pha lỏng, chuyển thành trạng thái phân tử riêng rẽ nghĩa là càng

dễ bay hơi. Số phân tử ở pha hơi như vậy càng lớn và do đó áp suất hơi bão hòa càng lớn (ete có áp suất hơi lớn hơn nước).

• Khi nhiệt độ tăng, động năng trung bình của các phân tử tăng theo, do đó càng có nhiều phân tử chuyển thành dạng hơi. Vì vậy áp suất hơi bão hòa tăng cùng với nhiệt độ.

Dưới đây là bảng so sánh áp suất hơi bão hòa của nước, rượu và ete tại một số nhiệt độ khác nhau (áp suất tính ra atm).

t°C	Nước	rượu	ete
0	0,006	0,016	0,24
20	0,02	0,05	0,58
50	0,12	0,25	1,66
100	1,00	2,22	6,25

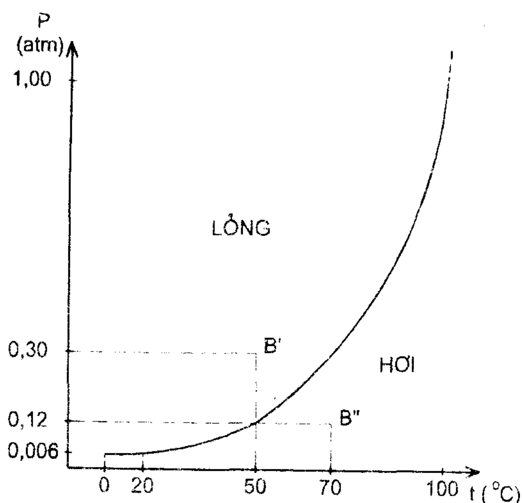
1.2.3 Đường cong cân bằng lỏng hơi

• Nếu vẽ đường cong biểu diễn sự phụ thuộc của áp suất hơi bão hòa của một chất vào nhiệt độ ta được đường biểu diễn gọi là **đường cong cân bằng lỏng hơi.**

Hình V.1 là một đoạn của đường cong cân bằng lỏng hơi của nước.

• Vì áp suất hơi bão hòa tăng khi nhiệt độ tăng nên tại một nhiệt độ xác định, khi áp suất hơi bão hòa bằng áp suất tác dụng lên mặt chất lỏng (áp suất ở pha hơi bằng áp suất ở pha lỏng) thì hiện tượng hóa hơi không chỉ xảy ra trên mặt thoáng mà còn xảy ra trong toàn bộ thể tích của chất lỏng.

Hiện tượng này gọi là **sự sôi của chất lỏng**. Như vậy, **nhiệt độ sôi của một chất lỏng là nhiệt độ mà tại đó áp suất hơi bão hòa bằng áp suất tác dụng lên mặt chất lỏng.** Từ đó, đường cong cân bằng lỏng – hơi của nước cũng cho biết nhiệt độ sôi của nước tại những áp suất khác nhau.



Hình V.1.

Từ đường biểu diễn này ta thấy ở $100^{O}C$ thì áp suất hơi bão hòa của nước bằng 1 atm. Điều đó có nghĩa là khi đun nước ở áp suất khí quyển thì nước sôi ở $100^{O}C$.

• Đường biểu diễn cũng cho biết khi giảm áp suất xuống 0,12 atm thì nước sôi ở $50^{O}C$.

Trong phòng thí nghiệm hóa học, khi muốn giảm nhiệt độ sôi của một chất lỏng khi chưng cất thì người ta hút giảm áp suất trong bình cất (thường được gọi là cất dưới áp suất thấp hay cất chân không). Ngược lại, khi áp suất P > 1 atm thì nước sẽ sôi ở nhiệt độ t > $100^{O}C$.

• Các điểm nằm trên đường cong, ứng với những cặp tọa độ (t,P) khác nhau, đặc trưng cho các trạng thái cân bằng lỏng–hơi của hệ. Do đó đường biểu diễn này cũng là đường phân cách lĩnh vực tồn tại của pha lỏng và pha hơi. Pha hơi tồn tại ở khu vực phía dưới đường cong và pha lỏng tồn tại ở khu vực phía trên đường cong. Chẳng hạn, khi t = $50^{O}C$ và P = 0,3 atm, biểu diễn bằng

điểm B' (nằm ở phía trên đường cong) thì hệ tồn tại ở trạng thái lỏng. Ngược lại, chẳng hạn khi t = 70°C và P = 0,12 atm, biểu diễn bằng điểm B'' (nằm phía dưới đường cong) thì hệ tồn tại ở trạng thái hơi.

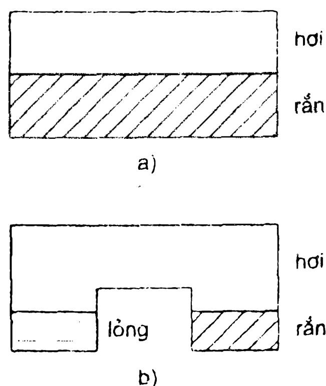
• Như ta đã thấy, trạng thái cân bằng lỏng–hơi (2 pha) mà ta đang xét được xác định bởi 2 thông số: nhiệt độ t và áp suất P. Tuy nhiên, hai thông số này không độc lập mà phụ thuộc lẫn nhau. Chẳng hạn, khi t = 50° C thì P phải bằng 0,12 atm hay ngược lại, khi P = 0,12 atm thì t phải bằng 50°C thì hai pha lỏng, hơi mới ở trạng thái cân bằng. Điều đó có nghĩa là trong 2 thông số đó thì khi thông số này là biến số độc lập (tự ý chọn một giá trị này hay một giá trị khác) thì thông số kia phải là biến số phụ thuộc.

Vì có một biến số độc lập nên người ta nói hệ cân bằng lỏng hơi của một chất có **bậc tự do**[1] bằng 1 hay là **hệ một biến.**

1.2.4. Cân bằng rắn ⇌ hơi, cân bằng rắn ⇌ lỏng

• Ở trên, ta đã xét trạng thái cân bằng giữa pha lỏng và pha hơi. Một cách tương tự, giữa pha rắn và pha hơi cũng có trạng thái cân bằng được gọi là cân bằng rắn ⇌ hơi. Ví dụ, cân bằng nước đá ⇌ hơi nước. Tại một nhiệt độ xác định, hơi nước trên mặt khối nước đá cũng có một áp suất cân bằng xác định.

• Giữa pha rắn và pha lỏng cũng có trạng thái cân bằng được gọi là cân bằng rắn ⇌ lỏng.



Hình V.2. Cân bằng rắn ⇌ hơi, cân bằng rắn ⇌ lỏng

(1) Không có nghĩa như thuật ngữ bậc tự do trong thuyết động học phân tử nên nếu gọi là số biến tự do thì hợp lí hơn.

Ví dụ, cân bằng nước đá ⇌ nước. Ở trạng thái cân bằng, áp suất hơi của nước đá bằng áp suất hơi của nước.

• Các trạng thái cân bằng này cũng được xác định bởi các điều kiện về nhiệt độ và áp suất và cũng được biểu diễn bằng các đường cong cân bằng rắn ⇌ hơi hay rắn ⇌ lỏng (sẽ xét ở V.4). Cũng như cân bằng lỏng hơi, các cân bằng này cũng được gọi là các cân bằng pha hay các cân bằng dị thể.

2. ĐIỀU KIỆN CÂN BẰNG PHA

• Trước hết, ta xét hệ cân bằng 2 pha lỏng-hơi, rắn-hơi, rắn-lỏng của một chất nguyên chất.

Cũng như trong các quá trình biến đổi khác, biến thiên thế đẳng áp hay biến thiên entanpi tự do trong quá trình chuyển pha được xác định bằng hệ thức.

$$dG = VdP - SdT + \mu dn$$

• Trong quá trình chuyển pha, nhiệt độ không đổi và quá trình này thường được thực hiện ở điều kiện áp suất không đổi nên ta có dP = 0; dT = 0. Từ đó hệ thức trên rút lại là:

$$\mathbf{dG = \mu dn} \qquad (V.1)$$

Biến thiên entanpi tự do của hệ là do biến thiên lượng chất dn quyết định.

Đối với pha a, pha lỏng chẳng hạn ta có:

$$dG_a = \mu_a dn_a$$

Đối với pha b, pha hơi chẳng hạn ta có:

$$dG_b = \mu_b\, dn_b$$

μ_a là hóa thế của nước ở pha lỏng

μ_b là hóa thế của hơi nước ở pha hơi

Vì entanpi tự do là đại lượng dung độ nên ta có:

$$dG = dG_a + dG_b \quad (a)$$

Từ đó ta có: $dG = \mu_a\, dn_a + \mu_b\, dn_b$

Vì trong quá trình chuyển pha, lượng chất của toàn hệ là không đổi nên : $dn_a + dn_b = 0$ hay $dn_a = -dn_b$ (= dn)

Lượng chất giảm ở pha này thì bằng lượng chất tăng ở pha kia.

Như vậy từ (a) ta có:

$$dG = (\mu_a - \mu_b)\, dn \quad (b)$$

Cũng như các quá trình biến đổi khác, khi quá trình chuyển pha đạt trạng thái cân bằng ta có: $dG = 0$.

Như vậy, từ (b) ta có:

$$\boxed{\mu_a = \mu_b} \quad (V.2)$$

Điều đó có nghĩa là, đối với hệ một cấu tử, điều kiện để hệ đạt trạng thái cân bằng là hóa thế của chất đó ở hai pha phải bằng nhau.

• Kết quả này cũng được nghiệm đúng cho hệ nhiều cấu tử tồn tại ở nhiều pha khác nhau.

Khi hệ đạt trạng thái cân bằng giữa các pha thì hóa thế của mỗi cấu tử trong các pha khác nhau (a, b, c, ...) đều bằng nhau:

$$\boxed{\mu_{ia} = \mu_{ib} = \mu_{ic} = \ldots} \quad (V.3)$$

• Ngoài ra, như ta đã biết, mọi hệ cân bằng đều phải có nhiệt độ và áp suất đồng nhất, vì vậy, đối với hệ nhiều pha thì nhiệt độ và áp suất ở các pha phải bằng nhau.

Tóm lại, điều kiện cân bằng cho hệ nhiều pha là:

- nhiệt độ ở các pha đều bằng nhau (cân bằng nhiệt)
- áp suất ở các pha đều bằng nhau (cân bằng cơ)
- hóa thế của mỗi cấu tử trong các pha đều bằng nhau (cân bằng hóa).

$$T_a = T_b = \dots = T$$
$$P_a = P_b = \dots = P$$
$$\mu_{ia} = \mu_{ib} = \dots = \mu_i$$

3. CÂN BẰNG PHA CỦA MỘT CHẤT NGUYÊN CHẤT, PHƯƠNG TRÌNH CLAPEYRON - CLAUSIUS

• Ở trên, một cách định tính ta đã xét ảnh hưởng của nhiệt độ đến áp suất hơi bão hòa. Đối với cân bằng lỏng–hơi thì áp suất hơi bão hòa cũng đồng thời là áp suất cân bằng của hệ. Trong quá trình chuyển pha, áp suất và nhiệt độ cân bằng cũng chính là áp suất và nhiệt độ chuyển pha.

Dưới đây, ta xét hệ thức định lượng xác định sự phụ thuộc của áp suất cân bằng vào nhiệt độ.

• Ta xét một lượng chất bằng một mol.

Đối với một chất nguyên chất thì hóa thế chính là thế đẳng nhiệt đẳng áp mol của chất đó: $\mu = G$.

Ta đã biết, trong quá trình đẳng nhiệt, đẳng áp điều kiện cân bằng giữa hai pha a và b sẽ là $\mu_a = \mu_b$ hay

$$G_a = G_b \tag{a}$$

Ta cũng đã biết, áp suất cân bằng phụ thuộc vào nhiệt độ nên khi nhiệt độ thay đổi thì áp suất cân bằng cũng thay đổi.

Ta gọi P + dP là áp suất cân bằng ở nhiệt độ T + dT.

Vì thế đẳng áp phụ thuộc vào áp suất và nhiệt độ nên ở trạng thái cân bằng mới này, thế đẳng áp ở hai pha sẽ có những giá trị mới nhưng vẫn bằng nhau (điều kiện cân bằng):

$$G_a + dG_a = G_b + dG_b \qquad (*b)$$

So sánh với (a) ta có:

$$dG_a = dG_b \tag{c}$$

Vì đối với một chất nguyên chất, khi lượng chất không đổi, thế đẳng áp chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ và áp suất nên

$$dG = -SdT + VdP.$$

Áp dụng hệ thức này vào mỗi pha ta có:

$$dG_a = -S_a dT + V_a dP, \qquad dG_b = -S_b dT + V_b dT.$$

Kết hợp với (c) ta có:

$$-S_a dT + V_a dP = -S_b dT + V_b dP$$

hay $(S_b - S_a)dT = (V_b - V_a)dP$

hay $\Delta S dT = \Delta V dP$

Từ đó ta có: $$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad \text{(d)}$$

Vì hệ ở trạng thái cân bằng nên: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$ hay $\Delta S = \dfrac{\Delta H}{T}$.

Thay ΔS ở (d) bằng $\dfrac{\Delta H}{T}$ ta được

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}} \quad \text{(V.4)}$$

Phương trình này được gọi là **phương trình Clapeyron – Clausius** (được Clapeyron tìm ra năm 1834 và năm 1850 được Clausius suy ra từ nhiệt động học như đã trình bày ở trên).

Phương trình này biểu thị sự phụ thuộc của áp suất cân bằng vào nhiệt độ.

Trong hệ thức này, ΔH là nhiệt chuyển pha, ΔV là biến thiên thể tích mol khi chuyển pha.

$\dfrac{dP}{dT}$ biểu thị độ dốc của đường tiếp tuyến của đường biểu diễn áp suất trong hệ tọa độ P–T. Từ độ dốc đó người ta thường tính ra

ΔH tức nhiệt chuyển pha (một cách gần đúng, trong các bài toán ứng dụng người ta thường thay $\frac{dP}{dT}$ bằng $\frac{P_2 - P_1}{T_2 - T_1}$).

• Phương trình trên còn có thể được viết dưới dạng

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T\Delta V}{\Delta H} \qquad (V.5)$$

Phương trình này biểu thị sự phụ thuộc của nhiệt chuyển pha T vào áp suất.

• Phương trình Clapeyron - Clausius (Clapâyron - Claodiut) nghiệm đúng cho mọi quá trình chuyển pha: lỏng ⇌ hơi, rắn ⇌ lỏng, rắn ⇌ hơi cũng như quá trình chuyển đổi các dạng thù hình của cùng một chất.

• Ta xét riêng các quá trình chuyển pha lỏng ⇌ hơi (hóa hơi hay ngưng tụ) và rắn ⇌ hơi (thăng hoa hay ngưng hoa), trong đó có một pha là pha khí.

Đối với quá trình hóa hơi: $\Delta V = V(k) - V(l)$

Đối với quá trình thăng hoa: $\Delta V = V(k) - V(r)$

Vì thể tích mol của pha rắn V(r) và của pha lỏng V(l) rất nhỏ so với thể tích mol của pha khí V(k) nên các thể tích này có thể bỏ qua. Từ đó, đối với trường hợp này ta có:

$$\Delta V = V(k) = \frac{RT}{P}.$$

Thay hệ thức này vào phương trình Clapeyron - Clausius dạng tổng quát V.5 ta được: $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H.P}{RT^2} \rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{RT^2}.dT$ hay

$$\boxed{\frac{d\ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}} \qquad (V.6)$$

Phương trình này là một dạng của **phương trình Clapeyron - Clausius** được nói ở trên **áp dụng trong trường hợp chuyển pha mà trong đó có một pha khí** (lỏng ⇌ hơi, rắn ⇌ hơi).

• Trong phương trình này, P là áp suất cân bằng đồng thời là áp suất hơi bão hòa, T là nhiệt độ chuyển pha (thường là nhiệt độ sôi(và ΔH là nhiệt chuyển pha (thường là nhiệt hóa hơi mol). Như vậy, phương trình này biểu thị sự phụ thuộc của áp suất hơi bão hòa vào nhiệt độ.

• Trong khoảng nhiệt độ $\Delta T = T_2 - T_1$ không quá lớn, một cách gần đúng có thể coi nhiệt hóa hơi ΔH(=const) không đổi.

Phương trình trên có thể viết dưới dạng

$$d\ln P = \frac{\Delta H}{R}\frac{dT}{T^2} \qquad (c)$$

Nếu **coi ΔH = const**, lấy tích phân hai vế ta có:

$$\ln P_2 - \ln P_1 = -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

hay nếu chuyển sang dạng logarit thập phân ta có:

$$\boxed{\lg\frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H}{2{,}303R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \qquad (V.7)$$

• Phương trình này cho phép ta:

– Xác định nhiệt chuyển pha ΔH khi đo áp suất hơi bão hòa P_1, P_2 tại hai nhiệt độ T_1, T_2.

– Tính áp suất hơi bão hòa P_2 ở nhiệt độ T_2 khi biết áp suất hơi bão hòa P_1 ở nhiệt độ T_1 và nhiệt chuyển pha ΔH.

– Tính được nhiệt độ chuyển pha T_2 (thường là nhiệt độ sôi) ở áp suất P_2 bất kì nếu biết ΔH và nhiệt độ sôi T_1 ở áp suất P_1.

Ứng dụng 1. Ở 100°C áp suất hơi bão hòa của nước bằng 1 atm, và nhiệt hóa hơi ΔH = 40,65 kJ/mol. Tính áp suất hơi bão hòa ở 90°C

• $$\lg\frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H}{2{,}303R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \longrightarrow$$

$$\lg \frac{P_2}{1} = -\frac{40,65 \cdot 10^3}{2,303 \cdot 8,314}\left(\frac{1}{363} - \frac{1}{373}\right) = -1,567$$

P = 0,697 atm.

Ứng dụng 2. Etylen glycol $C_2H_2O_2$ ở 100°C và 125°C lần lượt có áp suất hơi bão hòa bằng 14,9 mmHg và 49,1 mmHg.

Tính nhiệt hóa hơi ΔH.

• $\lg \frac{49,1}{14,9} = -\frac{\Delta H}{2,303 \cdot 8,314}\left(\frac{1}{398} - \frac{1}{373}\right) \longrightarrow 0,5179 = \frac{25\Delta H}{28425 \cdot 10^3}$

$\Delta H = 58,9.10^3$ J/mol

4. GIẢN ĐỒ TRẠNG THÁI CỦA MỘT CHẤT

• Ở trên (1.2.3) ta đã sơ bộ nói đến đường cong cân bằng lỏng hơi của nước.

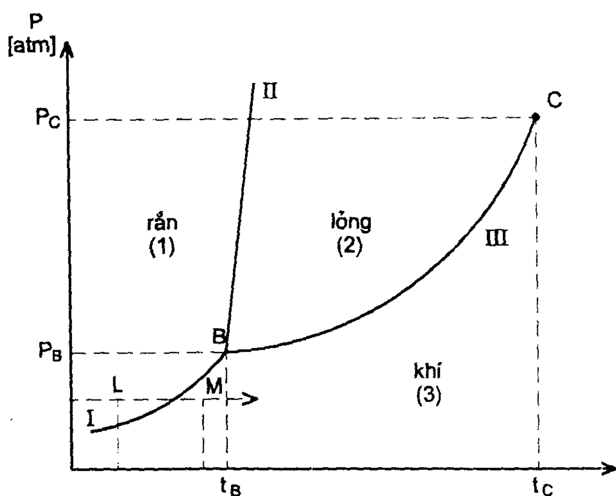
Ở đây, trên cơ sở của hệ thức Clapeyron – Clausius ta xét cả 3 đường cong cân bằng: lỏng ⇌ hơi, rắn ⇌ hơi, rắn ⇌ lỏng trên một giản đồ gọi là **giản đồ trạng thái của một chất** nguyên chất và từ đó ta xét: khi nào một chất tồn tại ở trạng thái cân bằng giữa 2 pha, giữa 3 pha và trong khu vực nhiệt độ, áp suất nào một chất tồn tại ở pha khí, ở pha lỏng và ở pha rắn. Hình V.3a là giản đồ trạng thái của một chất nguyên chất nói chung và hình V.3b là giản đồ trạng thái của nước.

4.1. ĐƯỜNG CONG CÂN BẰNG LỎNG HƠI

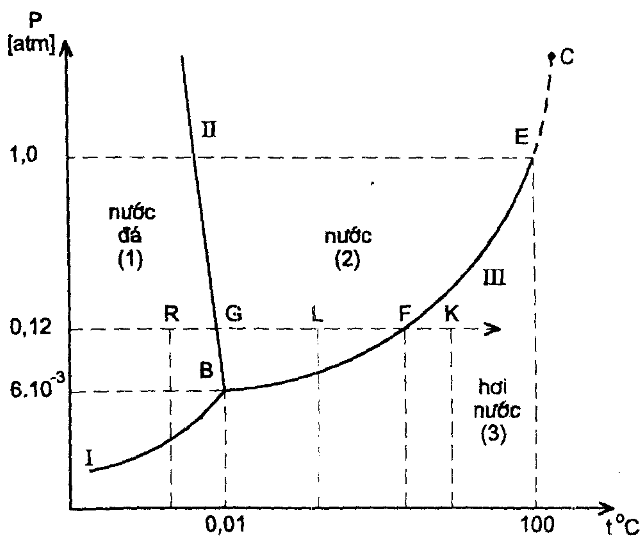
• Đường III biểu diễn sự phụ thuộc của áp suất hơi bão hòa của pha lỏng vào nhiệt độ và như ta đã biết, đường biểu diễn này gọi là đường cong cân bằng lỏng hơi.

• Trong hệ thức Clapeyron – Clausius:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V}$$



a)



b)

Hình V.3. Giản đồ trạng thái
a) của một chất nguyên chất
b) của nước

$\frac{dP}{dT}$ cho biết độ dốc của đường cong P = f(T).

– Vì $\Delta H > 0$ (quá trình hóa hơi thu nhiệt)

– và vì $\Delta V = V_k - V_l > 0$ (tăng thể tích) nên $\frac{dP}{dT}$ luôn luôn dương (đường cong đi lên khi T tăng) tuy nhiên vì ΔV (ở mẫu số) lớn nên độ dốc không lớn.

Đường cong lỏng-hơi bắt đầu từ điểm B gọi là **điểm ba** (sẽ nói sau) và chấm dứt ở điểm C được gọi là **điểm tới hạn** với nhiệt độ tương ứng gọi là nhiệt độ tới hạn t_C, áp suất tương ứng gọi là áp suất tới hạn P_C.

Sở dĩ điểm này được gọi là điểm tới hạn vì từ nhiệt độ t_C người ta không phân biệt được pha lỏng và pha hơi, hệ chỉ tồn tại một pha thường được coi là pha khí (với $t > t_C$ thì dù có tăng áp suất, pha lỏng cũng không tồn tại).

• Từ giản đồ trạng thái của nước, ta thấy khi t = 100°C thì áp suất hơi bão hòa P = 1 atm, khi t = 50°C thì P = 0,12 atm.

Vì nhiệt độ sôi của một chất lỏng là nhiệt độ mà tại đó áp suất hơi bão hòa bằng áp suất tác dụng lên mặt chất lỏng nên đường biểu diễn này (nếu coi T = f(P)) cũng cho biết sự phụ thuộc của nhiệt độ sôi vào áp suất : dưới áp suất 1 atm, nước sôi ở 100°C, dưới áp suất 0,12 atm, nước sôi ở 50°C.

4.2. ĐƯỜNG CONG CÂN BẰNG RẮN - HƠI

• Mỗi điểm trên đường cong I, ứng với một nhiệt độ và một áp suất hơi bão hòa tương ứng biểu diễn một trạng thái mà tại đó có sự tồn tại đồng thời hai pha rắn, hơi nằm cân bằng với nhau. Vì vậy, đường biểu diễn này được gọi là **đường cong cân bằng rắn hơi** (hay đường thăng hoa).

– vì $\Delta H > 0$ (trong quá trình thăng hoa, hệ thu nhiệt)

– và vì $\Delta V > 0$ ($V_h > V_r$) nên $\frac{dP}{dT}$ luôn luôn dương (đường cong đi lên khi nhiệt độ tăng)

• Đường cong cân bằng rắn–hơi có dạng giống như đường cong lỏng–hơi. Tuy nhiên, vì nhiệt thăng hoa ΔH_{th} khác nhiệt hóa hơi ΔH_{hh} nên hai đường cong không trùng nhau mà cắt nhau (tại điểm B).

4.3. ĐƯỜNG CONG CÂN BẰNG RẮN – LỎNG

• Mỗi điểm trên đường cong II, ứng với một nhiệt độ và một áp suất cân bằng tương ứng, biểu diễn một trạng thái mà trong đó có sự tồn tại đồng thời **hai pha rắn-lỏng nằm cân bằng với nhau.**

– vì $\Delta H > 0$ (trong quá trình chảy lỏng, hệ thu nhiệt)

– và trong trường hợp chung, quá trình chảy lỏng kèm theo sự tăng thể tích nên $\Delta V > 0$, do đó trong trường hợp chung (giản đồ a) độ dốc dương (đường cong đi lên khi nhiệt độ tăng).

– riêng trường hợp ngoại lệ (nước, bitmut) quá trình chảy lỏng lại kèm theo sự giảm thể tích ($V_l < V_r$) nên $\Delta V < 0$. Từ đó $\frac{dP}{dT} < 0$ (đường biểu diễn đi xuống khi nhiệt độ tăng)

Tuy nhiên, trong cả hai trường hợp, ΔV rất nhỏ nên độ dốc của đường biểu diễn có giá trị tuyệt đối lớn. Đường biểu diễn này cũng gặp hai đường biểu diễn kia tại cùng một điểm nên điểm này được gọi là **điểm ba (B).**

4.4. Ý NGHĨA CỦA GIẢN ĐỒ TRẠNG THÁI

• Trước hết ta xét ý nghĩa của điểm ba. Vì cả ba đường cong cân bằng lỏng–hơi, rắn–hơi và rắn–lỏng cùng gặp nhau tại điểm ba nên tại điểm này, ứng với một giá trị xác định của T và P cả ba

trạng thái rắn, lỏng và hơi đều cùng song song tồn tại và nằm cân bằng với nhau.

• Đối với mỗi chất, giản đồ trạng thái có một điểm ba ứng với một nhiệt độ và một áp suất hoàn toàn xác định.

Thí dụ, đối với nước với $t = 0,01^{o}C$ và $P = 6.10^{-3}$ atm hệ tồn tại cả 3 pha: nước đá, nước và hơi nước, như vậy đối với nước $t_B = 0,01^{o}C$, $P_B = 6.10^{-3}$ atm.

• Vì đối với mỗi chất t_B cũng như P_B là hoàn toàn xác định nên trạng thái tồn tại và cân bằng 3 pha là trạng thái có **bậc tự do bằng không** hay là **trạng thái không biến** (giả dụ nếu $t \neq t_B$ hay $P \neq P_B$ thì hệ không còn tồn tại ở trạng thái cân bằng 3 pha nữa).

• Vì t_B của nước là hoàn toàn xác định và có thể xác định một cách chính xác nên theo công ước mới, người ta chọn t_B của nước làm mốc cho thang nhiệt độ tuyệt đối và quy định $T_B = 273,16$ K.

Theo định nghĩa mới (dựa trên cơ sở nhiệt động học) thì mốc không tuyệt đối vẫn không thay đổi.

• Ta đã xét 3 đường cong cân bằng. Trên giản đồ P–T, mỗi điểm trên đường cong, ứng với một cặp giá trị xác định của T và P, biểu diễn một trạng thái cân bằng giữa 2 pha (hay giữa 3 pha, trường hợp đặc biệt tại điểm ba). Các đường này là các **đường ranh giới chuyển tiếp giữa các pha** (với $T < T_c$).

• Ứng với những cặp giá trị của T và P biểu diễn bằng các điểm, thuộc khu vực (1) trên giản đồ, hệ tồn tại ở trạng thái rắn;

thuộc khu vực (2) hệ tồn tại ở trạng thái lỏng và

thuộc khu vực (3) hệ tồn tại ở trạng thái khí.

Một cách cụ thể ta xét trường hợp của nước.

– chẳng hạn khi $t = -10^{o}C$ và $P = 0,12$ atm, biểu diễn bằng điểm R, khu vực (1) hệ tồn tại ở dạng rắn (nước đá).

– chẳng hạn khi $t = 30^oC$ và $P = 0,12$ atm, biểu diễn bằng điểm L, khu vực (2) hệ tồn tại ở trạng thái lỏng (nước).

– chẳng hạn khi $t = 70^oC$ và $P = 0,12$ atm, biểu diễn bằng điểm K, khu vực (3) hệ tồn tại ở trạng thái khí (hơi nước).

• Khi chuyển từ pha rắn sang pha lỏng hệ bắt buộc phải qua trạng thái cân bằng rắn–lỏng, nhiệt độ tương ứng khi đó là nhiệt độ chảy lỏng. Đối với nước, khi đi từ điểm R đến điểm L (tăng nhiệt độ) hệ phải qua điểm G biểu diễn điểm nóng chảy của nước đá tại áp suất tương ứng.

• Khi chuyển từ pha lỏng sang pha khí hệ bắt buộc phải qua trạng thái cân bằng lỏng hơi và nhiệt độ tương ứng khi đó là nhiệt độ sôi (trừ trường hợp $t > t_c$, không phân biệt được pha lỏng và pha khí). Đối với nước, khi đi từ điểm L đến điểm K (tăng nhiệt độ) hệ phải qua điểm F biểu diễn điểm sôi của nước tại áp suất tương ứng.

• Tại một áp suất lớn hơn P_B (áp suất tại điểm ba) thì khi tăng nhiệt độ hệ chuyển lần lượt từ rắn sang lỏng rồi từ lỏng sang khí. Đó là trường hợp mà ta vừa xét.

Đối với một số chất (iôt, CO_2...) áp suất tại điểm ba lớn hơn áp suất khí quyển (chẳng hạn, đối với CO_2, $P_B = 5,1$ atm, $t_B = -56,7^oC$). Trong trường hợp đó, nếu dưới áp suất khí quyển ($P = 1$ atm $< P_B$) mà tăng nhiệt độ (theo đường L–M trong hình V.3a) thì pha rắn chuyển thẳng sang pha khí khi đó ta có **hiện tượng thăng hoa.**

5. QUY TẮC PHA GIBBS

5.1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM

5.1.1. Yếu tố cân bằng

Các đại lượng cường độ xác định trạng thái cân bằng của một hệ được gọi là các yếu tố cân bằng.

Ta đã biết, đối với hệ một cấu tử các yếu tố cân bằng là nhiệt độ và áp suất.

Đối với hệ nhiều cấu tử (thí dụ hỗn hợp rượu và nước) thì ngoài áp suất và nhiệt độ, thành phần tương đối của các cấu tử trong mỗi pha cũng là các yếu tố cân bằng.

Thành phần tương đối của các cấu tử thường tính ra phân số mol $\left(x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}\right)$.

5.1.2. Bậc tự do của hệ

• Ở trên, từ các trường hợp cụ thể ta đã đề cập đến khái niệm bậc tự do. Chẳng hạn, trạng thái cân bằng lỏng–hơi của hệ một cấu tử được xác định bởi hai yếu tố cân bằng là nhiệt độ T và áp suất P. Tuy nhiên, hai đại lượng này không độc lập đối với nhau mà phụ thuộc vào nhau qua hệ thức Clapeyron – Clausius. Vì vậy, trong hai thông số đó thì chỉ một thông số là biến số độc lập còn thông số kia là một biến số phụ thuộc. Chẳng hạn, nếu cho T biến đổi một cách tùy ý (tự do) trong khoảng giới hạn $T_B < T < T_C$ thì P phải biến đổi theo một cách bắt buộc. Khi đó người ta nói hệ cân bằng lỏng hơi có một bậc tự do (hệ một biến). Trong trường hợp chung người ta định nghĩa.

Bậc tự do của một hệ là số yếu tố cân bằng có thể biến đổi đồng thời một cách tùy ý (trong một giới hạn xác định) mà không làm biến đổi số và bản chất các pha trong hệ.

Hệ có bậc tự do bằng không gọi là hệ không biến.

Hệ có bậc tự do bằng 1,2,3 gọi là hệ một biến, hai biến, ba biến v.v.

5.1.3. Số cấu tử độc lập

Mỗi chất hóa học tạo thành hệ là một cấu tử của hệ

Hỗn hợp rượu và nước là hệ hai cấu tử.

Người ta gọi **số cấu tử tối thiểu cần thiết để xác định thành phần các pha trong hệ là số cấu tử độc lập** (kí hiệu là C).

Nếu trong hệ không xảy ra phản ứng hóa học thì số cấu tử độc lập bằng số cấu tử N.

Nếu trong hệ xảy ra phản ứng hóa học thì đối với mỗi phản ứng hóa học có một phương trình hóa học liên hệ giữa thành phần các chất tham gia phản ứng nên số cấu tử độc lập sẽ giảm. Trong trường hợp chung, nếu có R phản ứng hóa học thì số cấu tử độc lập bằng C = N - R.

Trong những trường hợp đặc biệt, ngoài các phương trình phản ứng hóa học, thành phần các chất tham gia phản ứng còn bị ràng buộc với nhau qua một số hệ thức phụ khác, kí hiệu là P thì số cấu tử độc lập C = N - R - P.

Một cách cụ thể ta xét phản ứng phân hủy HI.

Ngoài phương trình phản ứng $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$ còn phương trình $x_{I_2} = x_{H_2}$ nên số cấu tử độc lập C = 3 - 1 - 1 = 1.

5.2. QUY TẮC PHA GIBBS

Quy tắc pha, được Gibbs đưa ra năm 1876, xác định hệ thức liên hệ giữa bậc tự do V, số cấu tử độc lập C và số pha Φ của hệ.

Theo quy tắc pha Gibbs:

Bậc tự do của một hệ cân bằng dị thể thì bằng số cấu tử độc lập của hệ trừ di số pha và cộng thêm 2.

$$V = C + 2 - \Phi \qquad (V.8)$$

Đối với hệ một cấu tử mà ta đã xét thì:

- khi hệ tồn tại hai pha cân bằng: V = 1 + 2 - 2 = 1
- khi hệ tồn tại ba pha (điểm ba): V = 1 + 2 - 3 = 0
- khi hệ tồn tại một pha duy nhất: V = 1 + 2 - 1 = 2.

Ta đã biết, điểm ba là điểm cố định đối với mỗi chất, V = 0 hệ khi đó là vô biến, nếu biến đổi hoặc nhiệt độ, hoặc áp suất hay cả hai thì hệ sẽ không còn tồn tại ở trạng thái cân bằng cả 3 pha nữa.

Ứng dụng. Xét trạng thái cân bằng $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$ ở $t > 1000^oC$. Xác định bậc tự do của hệ

a) Trong trường hợp tổng hợp nước (với hàm lượng H_2, O_2 bất kì)

b) Trong trường hợp phân li nước.

• Với $t > 1000^oC$ hệ tồn tại ở pha khí $\Phi = 1$

a) Vì có một phương trình phản ứng nên C = 3 - 1 = 2

Do đó V = 2 + 2 - 1 = 3

b) Ngoài phương trình phản ứng $2H_2O \rightleftharpoons H_2 + O_2$, trong phản ứng phân li nước ta còn có hệ thức $[H_2] = 2[O_2]$ nên ta có C = 3 - 1 - 1 = 1 và do đó ta có V = 1 + 2 - 1 = 2.

6. CÂN BẰNG LỎNG HƠI HỆ 2 CẤU TỬ

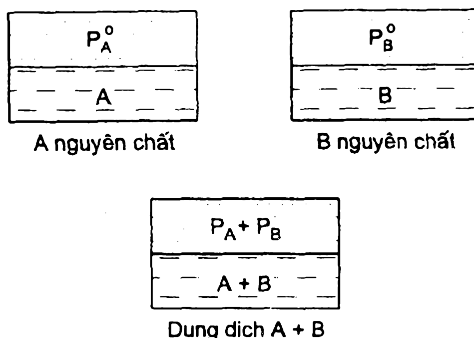
6.1. HỆ HAI CHẤT LỎNG

Dưới đây ta xét hệ hai chất lỏng hòa tan không hạn chế vào nhau. Ví dụ nước và rượu etylic, benzen và toluen. Người ta phân biệt hai trường hợp, dung dịch lí tưởng và dung dịch không lí tưởng. Ta sẽ xét cả hai trường hợp đó. Sự nghiên cứu hiện tượng cân bằng lỏng hơi của các hệ này giúp ta tìm hiểu về các quá trình chưng cất, cất tách, làm tinh khiết các chất lỏng, liên quan đến các bài thực tập cơ bản trong hóa học.

6.2. ÁP SUẤT HƠI CỦA DUNG DỊCH LÍ TƯỞNG. ĐỊNH LUẬT RAOULT

. Dung dịch lí tưởng là dung dịch mà tương tác Van der Waals giữa các phân tử khác nhau (A và B), thực tế bằng lực tương tác

giữa các phân tử giống nhau (A và A,B và B). Đó là dung dịch giữa hai chất giống nhau về tính chất hóa học và không tương tác với nhau, thí dụ, hỗn hợp oxi và nitơ lỏng, hỗn hợp benzen và toluen, metanol và etanol. Hiệu ứng nhiệt cũng như sự biến thiên thể tích của hỗn hợp trong quá trình hòa tan được coi bằng không.



Hình V.4

- Ta quy ước:

x_A, x_B là phần số mol của A, B trong pha lỏng

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \qquad x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

X_A, X_B là phần số mol của A và B trong pha hơi. Trong hai chất, gọi A là chất dễ bay hơi (áp suất hơi bão hòa cao, nhiệt độ sôi thấp).

P_A^o, P_B^o là áp suất hơi bão hòa của A và B nguyên chất.

P_A, P_B là áp suất riêng phần của A và B trên dung dịch.

- Vì A và B được coi là độc lập đối với nhau nên đối với thành phần A chẳng hạn ta có:

$$P_a = kx_A \qquad (a)$$

k là hệ số tỉ lệ, khi $x_A = 1$ nghĩa là khi A ở trạng thái nguyên

chất thì $P_A = P_A^o$ do đó từ (a) ta có $k = P_A^o$ và như vậy từ (a) ta có:

$$\boxed{P_A = x_A P_A^o} \quad (V.9)$$

Một cách tương tự, đối với B ta cũng có: $\boxed{P_B = x_B P_B^o}$

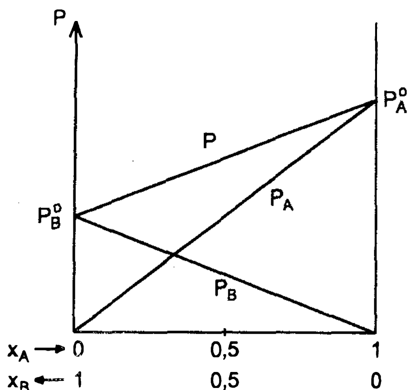
hay $$\boxed{P_B = (1 - x_A) P_B^o} \quad (V.10)$$

• Các hệ thức trên diễn tả nội dung của định luật Raoult (Raun) được Raoult đưa ra vào năm 1886.

Như vậy, theo **định luật Raoult:**

Áp suất hơi của mỗi thành phần trong dung dịch lí tưởng bằng tích của phân số mol với áp suất hơi báo hòa của chất đó.

• Hình V.5 là đồ thị biểu diễn sự biến thiên của P_A, P_B và của áp suất P (= $P_A + P_B$) của dung dịch theo x_A, x_B.



Hình V.5. Áp suất hơi của các chất A, B và áp suất hơi bão hòa P của dung dịch.

6.3. CÂN BẰNG LỎNG-HƠI CỦA DUNG DỊCH LÍ TƯỞNG

6.3.1. Đường cong cân bằng đẳng nhiệt

- Dung dịch lí tưởng tuân theo định luật Raoult:

$$P_A = x_A P_A^o \quad (V.9)$$

$$P_B = x_B P_B^o = (1 - x_A) P_B^o \quad (V.10)$$

- Pha hơi được coi là khí lí tưởng tuân theo định luật Dalton:

$$P_A = X_A P \quad (a)$$

$$P_B = X_B P \quad (b)$$

$$P = P_A + P_B \quad (c)$$

- Kết hợp hai định luật ta có: $P = x_A P_A^o + (1 - x_A) P_B^o$ (d)

Cân bằng (V.9) và (a) ta có: $X_A = \dfrac{x_A P_A^o}{P}$ (e)

Thay (d) vào (e) ta được:

$$X_A = \frac{x_A P_A^o}{x_A P_A^o + (1 - x_A) P_B^o} = \frac{x_A P_A^o}{P_B^o + x_A (P_A^o - P_B^o)}$$

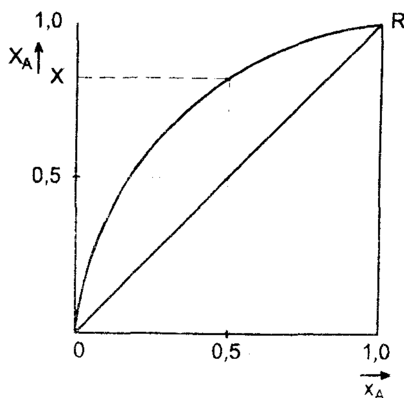
Đặt $\alpha = \dfrac{P_A^o}{P_B^o}$, α được gọi là thừa số tách lí tưởng

ta có: $$X_A = \frac{x_A \alpha}{1 + (\alpha - 1) x_A} \quad (V.11)$$

Từ hệ thức này ta vẽ đường biểu diễn $X_A = f(x_A)$, đường biểu diễn này được gọi là **đường cong cân bằng đẳng nhiệt**.

Từ V.11 ta dễ dàng thấy đó là một cung hypebol.

Đường cong này nằm trên đường phân góc OR. Điều đó cho thấy là $X_A > x_A$ nghĩa là **thành phần của chất A dễ bay hơi, ở pha khí luôn luôn lớn hơn ở pha lỏng.**



Hình V.6. Đường cong cân bằng đẳng nhiệt

(Vì $P_A^o > P$ nên từ (e) ta cũng dễ dàng thấy là $X_A > x_A$). Người ta nói, pha hơi giàu chất A hơn pha lỏng.

Đối với B thì ngược lại, pha hơi nghèo chất B hơn pha lỏng ($X_B < x_B$). Kết luận này là cơ sở cho việc cất tách chất A ra khỏi dung dịch A + B.

Ứng dụng. Ta có một dung dịch chứa 1 mol benzen (A) và 1 mol toluen (B). Biết rằng, ở nhiệt độ thường 20°C, benzen có áp suất hơi bão hòa $P^o_A = 0{,}1$ atm, toluen có $P^o_B = 0{,}03$ atm.

Hãy tính: a) x_A , x_B b) P_A, P_B, P c) X_A, X_B và nhận xét

• a) $x_A = \dfrac{1}{1+1} = \mathbf{0{,}5}$ $\qquad x_B = \dfrac{1}{1+1} = \mathbf{0{,}5}$

b) $P_A = x_A.P_A^o = 0{,}5.0{,}1 = \mathbf{0{,}05}$ atm

$P_B = x_B.P_B^o = 0{,}5.0{,}03 = \mathbf{0{,}015}$ atm

$P = P_A + P_B = 0{,}05 + 0{,}015 = \mathbf{0{,}065}$ atm.

c) $X_A = \dfrac{P_A}{P} = \dfrac{0{,}05}{0{,}065} = \mathbf{0{,}77}$; $X_B = \dfrac{P_B}{P} = \dfrac{0{,}015}{0{,}065} = \mathbf{0{,}23}$.

Benzen có áp suất hơi bão hòa lớn hơn (toluen) nên là chất dễ bay hơi hơn. Ta thấy: ở pha lỏng $x_A = 0,5$, ở pha hơi $X_A = 0,77$. Điều đó có nghĩa là pha hơi giàu benzen hơn pha lỏng.

Đối với toluen thì ngược lại: $x_B = 0,5$; $X_B = 0,23$. Điều đó có nghĩa là pha hơi nghèo toluen hơn pha lỏng.

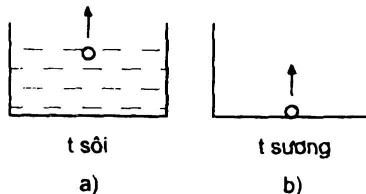
6.3.2. Giản đồ đẳng áp

Dưới đây ta xét quá trình hóa hơi của dung dịch khi tăng nhiệt độ và giữ áp suất không đổi.

6.3.2.1. Nhiệt độ sôi, nhiệt độ ngưng tụ (nhiệt độ sương)

Từ kết quả trên ta thấy, trong quá trình chưng cất dung dịch, thành phần ở pha hơi cũng như ở pha lỏng luôn luôn biến đổi (chẳng hạn, đối với dung dịch benzen – toluen, ở pha lỏng nồng độ của benzen giảm, nồng độ của toluen tăng). Vì vậy khác với trường hợp chất nguyên chất, nhiệt độ sôi không cố định mà luôn luôn thay đổi trong quá trình hóa hơi.

Nhiệt độ khi dung dịch bắt đầu sôi nghĩa là khi bắt đầu xuất hiện một bong bóng khí (a) được gọi là **nhiệt độ sôi** (t_S).

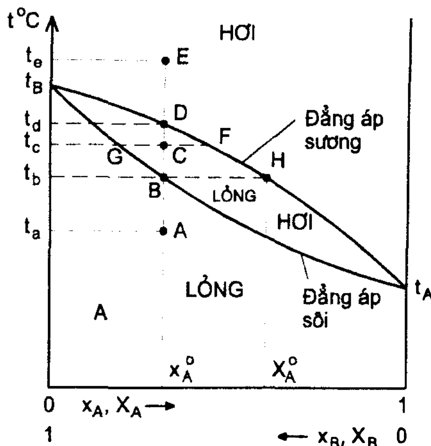


Nhiệt độ khi quá trình hóa hơi kết thúc là nhiệt độ mà tại đó giọt dung dịch cuối cùng chuyển sang dạng hơi (b). Nhiệt độ này cũng là nhiệt độ mà tại đó, giọt chất lỏng đầu tiên (giọt sương) xuất hiện khi hạ nhiệt độ của pha hơi. Nhiệt độ này được gọi là nhiệt độ sương hay **nhiệt độ ngưng tụ** (t'_S).

6.3.2.2. Giản đồ đẳng áp. Đường đẳng áp sôi. Đường đẳng áp sương

- Vì nhiệt độ sôi t_S phụ thuộc vào thành phần x_A, x_B trong pha lỏng (khi đó chỉ có pha lỏng) và nhiệt độ ngưng tụ t'_S phụ thuộc vào thành phần X_A, X_B của pha hơi (khi đó chỉ có pha hơi) nên

người ta vẽ các đường biểu diễn $t_s = f(x_A)$, được gọi là **đường dẳng áp sôi** và đường biểu diễn $t'_s = f(X_A)$, được gọi là **đường dẳng áp sương** hay đường đẳng áp ngưng tụ (hình V.7).



Hình V.7. Giản đồ đẳng áp của dung dịch lí tưởng.

• **Giản đồ dẳng áp** như vậy gồm hai đường đẳng áp, sôi và sương (x_A, X_A cũng như x_B, X_B đều được biểu diễn trên cùng một trục hoành).

Đường đẳng áp sôi cho biết sự phụ thuộc của nhiệt độ sôi t_s vào thành phần x của dung dịch. Đường đẳng áp sương cho biết sự phụ thuộc của nhiệt độ cuối của quá trình sôi vào thành phần X của pha hơi. Đường này còn cho biết thành phần X của pha hơi nằm cân bằng với pha lỏng ở nhiệt độ sôi tương ứng (thí dụ ở nhiệt độ t_b (hình vẽ) thì thành phần của pha lỏng là x_A^o trong khi đó, thành phần của pha hơi là X_A^o).

• Một cách cụ thể, ta xét hệ dung dịch benzen – toluen.

Ta xuất phát từ nồng độ ban đầu x_A^o với giả thiết $x_A^o = 0{,}33$ và xét sự biến đổi của dung dịch này khi tăng nhiệt độ và giữ áp suất không đổi, bằng áp xuất khí quyển P = 1 atm (theo dõi đường thẳng đứng xuất phát từ x_A^o, từ dưới lên trên).

• Tại một nhiệt độ thấp t_a (khu vực A) dung dịch tồn tại ở dạng lỏng.

Tại nhiệt độ t_b (điểm B) dung dịch bắt đầu sôi ($t_b = t_s$). Ở nhiệt độ này, pha hơi cân bằng với pha lỏng có thành phần là X_A^o ($> x_A^o$).

Trong khoảng nhiệt độ $t_b < t < t_d$ hệ tồn tại đồng thời hai pha lỏng và hơi.

Khi $t = t_d$ quá trình sôi kết thúc. Thành phần của pha hơi khi đó đúng bằng thành phần của pha lỏng lúc xuất phát $X_A = x_A^o$. Khi nhiệt độ $t > t_d$ hệ tồn tại hoàn toàn dưới dạng hơi.

- Tóm lại, hai đường cong chia giản đồ thành 3 khu vực:

Khu vực A nằm dưới đường đẳng áp sôi là khu vực mà hệ tồn tại hoàn toàn ở pha lỏng.

Khu vực E nằm trên đường đẳng áp sương là khu vực mà hệ tồn tại hoàn toàn ở pha hơi.

Khu vực C giới hạn bởi hai đường cong là khu vực mà hệ tồn tại đồng thời ở cả hai pha: lỏng và hơi (bình cất vẫn còn dung dịch). Vì trạng thái lỏng là trạng thái bền ở nhiệt độ thấp nên trên giản đồ đẳng áp, đường đẳng áp sôi nằm dưới đường đẳng áp sương.

6.3.3. Cất tách phân đoạn

- Ta xét dung dịch lí tưởng A + B (chẳng hạn benzen – toluen), trong đó A là chất dễ bay hơi hơn (B). Ta xét lại giản đồ đẳng áp của dung dịch đó (hình V.8).

Giả dụ ta xuất phát từ dung dịch đầu có nồng độ $x_A = x_o$.

Đun nóng dung dịch đó, khi nhiệt độ $t = t_o$ dung dịch bắt đầu sôi (thực ra chỉ một lượng rất nhỏ hóa hơi ở nhiệt độ đó).

Vì A là chất dễ bay hơi hơn nên nồng độ A ở pha hơi lớn hơn x_o và bằng X_1 (đặc trưng bằng điểm B).

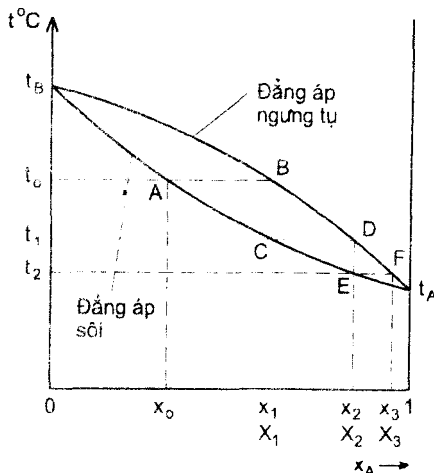
Nếu cho ngưng tụ lượng hơi này ta thu được dung dịch lỏng có nồng độ là $x_1 = X_1$ ($x_1 > x_o$).

. Nếu lại đun nóng lượng dung dịch này, khi $t = t_1$ (điểm C) thì dung dịch mới này bắt đầu sôi ($t_1 < t_o$ vì $x_1 > x_o$).

Ứng với nhiệt độ t_1 hàm lượng ở pha hơi là X_2 (đặc trưng bằng điểm D) với $X_2 > X_1$.

• Làm ngưng tụ hơi đó ta được dung dịch lỏng mới, hàm lượng $x_2 = X_2$ với $x_2 > x_1 > x_o$.

• Ta thấy cứ mỗi lần chưng cất ta lại được một dung dịch mới có thành phần A lớn hơn. Nếu lặp lại quá trình nhiều lần thì cuối cùng ta sẽ thu được chất A ở dạng nguyên chất ($x_A = 1$).



Hình V.8. Quá trình cất tách phân đoạn dung dịch A + B

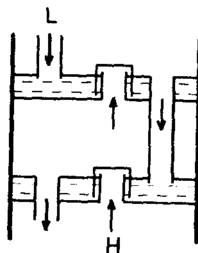
• Ta cần lưu ý rằng nếu cất một lần toàn bộ dung dịch thì chất lỏng thu được có hàm lượng hoàn toàn giống hàm lượng xuất phát ($x_A = x_o$). Vì vậy mỗi lần ta chỉ được phép hứng một lượng nhỏ của hơi ngưng tụ và cất lại lượng dung dịch nhỏ đó. Trên thực tế, điều này chỉ có thể thực hiện được khi sử dụng một loại cột cất đặc biệt lắp đặt trên bình cất được gọi là **cột cất phân đoạn.**

• Cột cất phân đoạn gồm nhiều tầng được gọi là các đĩa. Mỗi đĩa này vừa giữ vai trò của bình cất, vừa giữ vai trò của bình hứng trung gian. Sở dĩ chất lỏng sau khi ngưng tụ trên các đĩa lại có thể hóa hơi là vì có sự trao đổi nhiệt với các phân tử hơi đi lên từ bình cất.

Qua sự chưng cất nhiều lần trên các đĩa, cuối cùng thành phần dễ bay hơi được tập trung ở phần trên của cột cất. Hơi này thoát ra ngoài, qua một ống sinh hàn, ngưng tụ lại trong bình hứng.

• Thay cho cột cất đĩa (hình V.9) người ta thường dùng một cột cất rỗng trong chứa đầy các đoạn nhỏ của một đũa thủy tinh rỗng. Các đoạn thủy tinh này cũng giữ vai trò của bình cất và bình hứng đối với một lượng dung dịch nhỏ.

• Qua phương pháp cất phân đoạn người ta có thể tách được riêng các chất trong một hỗn hợp dung dịch lí tưởng.



Hình V.9. Một đoạn của cột cất phân đoạn

6.4. CÂN BẰNG LỎNG HƠI CỦA DUNG DỊCH KHÔNG LÍ TƯỞNG

6.4.1. Dung dịch không lí tưởng

• Khác với trường hợp của dung dịch lí tưởng, đối với dung dịch không lí tưởng, tương tác giữa các phân tử khác nhau A và B khác với tương tác giữa các phân tử cùng loại A...A, B...B. Do đó **định luật Raoult không được nghiệm đúng**:

$$P_A \neq x_A P_A^o; \; P_B \neq x_B P_B^o; \; P \neq x_A P_A^o + x_B P_B^o$$

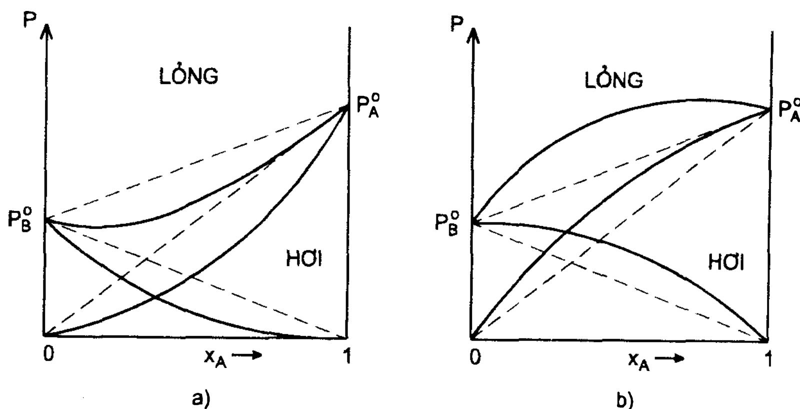
Vì vậy, các đường biểu diễn $P_A = f(x_A)$, $P_B = f(x_B)$, $P = f(x_a)$ không là một đường thẳng. Áp suất không tỉ lệ tuyến tính với thành phần.

Do sự khác nhau về lực tương tác nói trên nên hiệu ứng nhiệt cũng như biến thiên thể tích trong quá trình hòa tan hai chất lỏng cũng khác không.

Ở đây người ta phân biệt hai trường hợp:

Trường hợp 1. Lực tương tác giữa các phân tử A và B lớn hơn lực tương tác giữa các phân tử cùng loại.

Do lực tương tác mạnh giữa các phân tử nên áp suất hơi của các thành phần trong dung dịch nhỏ hơn áp suất hơi của các thành phần trong dung dịch lí tưởng (hình V.10a).



Hình V.10. Dung dịch không lí tưởng. Các đường biểu diễn, $P_A = f(x_A)$; $P_B = f(x_B)$; $P = f(x_A)$; $P = f(x_B)$.

Do lực tương tác giữa các phân tử khác nhau lớn nên khi tạo thành dung dịch có sự giảm thể tích so với tổng thể tích của A và B khi chưa trộn lẫn. Cũng do lực tương tác giữa các phân tử tăng nên trong quá trình hòa tan hệ tỏa nhiệt nghĩa là nhiệt hòa tan âm.

Vì vậy, trong trường hợp này người ta nói có sự **sai lệch âm** so với dung dịch lí tưởng.

Các thí dụ trường hợp này: axeton và clorofom, nước và HF, nước và HCl, ...

Trường hợp 2. Lực tương tác giữa các phân tử khác nhau A...B nhỏ hơn lực tương tác giữa các phân tử cùng loại A...A, B...B.

Do lực tương tác giữa các phần tử nhỏ nên sự hóa hơi dễ dàng hơn trường hợp dung dịch lí tưởng. Áp suất hơi của các thành phần trong dung dịch lớn hơn áp suất hơi của các thành phần trong dung dịch lí tưởng (hình V.10b). Các đường biểu diễn không là các đường thẳng mà là các đường cong nằm trên các đường thẳng. Ngược lại với trường hợp trên, ở đây khi hòa tan:

- có sự tăng thể tích của hệ
- hệ thu nhiệt

Vì $\Delta H > 0$ nên trong trường hợp này người ta nói có sự **sai lệch dương** so với dung dịch lí tưởng.

Các thí dụ về trường hợp này: axeton - cacbon disunfua (CS_2), rượu-nước, rượu-benzen, rượu-clorofom.

6.4.2. Hỗn hợp đẳng phí

• Đối với dung dịch không lí tưởng, tại một nhiệt độ nhất định trên giản đồ đẳng áp, đường cong sôi và đường cong sương trùng với nhau tại một điểm I xác định. Tại điểm này, hai đường cong có một đường tiếp tuyến chung.

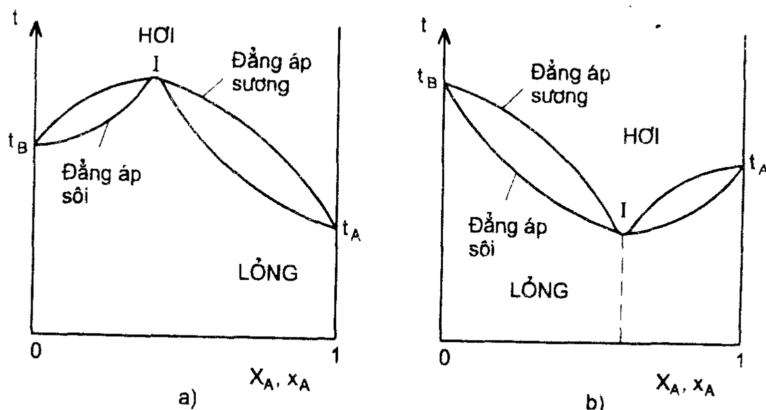
Vì hai đường cong ở điểm I không tách riêng nên tại điểm này, pha lỏng cũng như pha hơi có thành phần hoàn toàn giống nhau $x_A = X_A$. Hỗn hợp khi đó được gọi là **hỗn hợp đẳng phí.**

Hỗn hợp đẳng phí là hỗn hợp mà pha lỏng và pha hơi có thành phần hoàn toàn như nhau.

• Ứng với các trường hợp sai lệch âm, sai lệch dương ta có **hỗn hợp đẳng phí âm** và **hỗn hợp đẳng phí dương**. Hình V.11 là giản đồ đẳng áp của hai trường hợp đó.

• Vì thành phần của dung dịch không đổi nên giống như trường hợp chất nguyên chất, nhiệt độ sôi của hỗn hợp đẳng phí không đổi trong quá trình chưng cất.

• Vì đối với hỗn hợp đẳng phí, thành phần ở pha hơi giống thành phần ở pha lỏng nên nếu tiếp tục chưng cất người ta chỉ thu được dung dịch có nồng độ giống như nồng độ của hỗn hợp đẳng phí nghĩa là không thể thu được chất dễ bay hơi nguyên chất.



Hình V.11. Giản đồ đẳng áp của
a) hỗn hợp đẳng phí âm, b) hỗn hợp đẳng phí dương.

6.4.3. Cất tách hỗn hợp đẳng phí

Một cách cụ thể ta xét dung dịch rượu–nước, trường hợp quen thuộc thường được nói đến.

Rượu, điều chế bằng phương pháp lên men, thường chứa khoảng từ 50% đến 60% hàm lượng nước (về khối lượng). Bằng phương pháp cất phân đoạn người ta chỉ thu được hỗn hợp đẳng phí với 95,58% rượu, 4,42% nước, có nhiệt độ sôi t = 78,15°C. Hỗn hợp này thường được gọi là cồn 96 độ. cồn 96 độ như vậy là hỗn hợp rượu–nước với hàm lượng rượu cao nhất có thể thu được bằng phương pháp cất phân đoạn.

• Muốn thu được rượu hay cồn tuyệt đối (100%) người ta phải sử lí hỗn hợp đẳng phí bằng các phương pháp đặc biệt. Dưới đây là phương pháp thường được sử dụng:

Người ta cho thêm vào hỗn hợp một lượng benzen gấp khoảng 10 lần nước (về khối lượng). Rượu, nước và benzen tạo với nhau một hỗn hợp đẳng phí (bậc ba) với thành phần 18,5% rượu, 7,4% nước, 74,1% benzen và sôi ở 64,86°C. Khi chưng cất hỗn hợp này ta có thể loại bỏ hoàn toàn lượng nước trong rượu. Tuy nhiên hỗn hợp còn lại gồm phần lớn là rượu và lượng benzen còn dư lại tạo với nhau một hỗn hợp đẳng phí mới gồm 32,4% rượu, 67,6% benzen, sôi ở 68°C. Sau khi cất bỏ hỗn hợp đẳng phí này ta thu được rượu nguyên chất (còn lại trong bình cất).

Nói chung, việc điều chế rượu tuyệt đối tương đối diệu vợi và tốn kém. Vì vậy, chỉ trong trường hợp thật cần thiết người ta mới sử dụng rượu tuyệt đối.

7. CÂN BẰNG RẮN LỎNG HỆ 2 CẤU TỬ

7.1. DUNG DỊCH RẮN

. Tương tự như một dung dịch lỏng, đối với pha rắn, một chất rắn A có thể tạo với một chất rắn B thành một dung dịch rắn. Dung dịch rắn cũng là một hệ đồng thể, một pha.

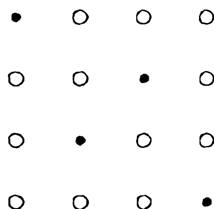
Người ta thường coi chất có hàm lượng nhỏ là chất tan, chất có hàm lượng lớn là dung môi.

Nồng độ mỗi chất thường được tính ra phần trăm về khối lượng.

- Có hai loại dung dịch rắn:

– **Dung dịch rắn thế hợp** hay tinh thể thế hợp.

Trong trường hợp này, nguyên tử của chất tan thay thế vị trí của các nguyên tử dung môi trong mạng lưới tinh thể của dung môi rắn.



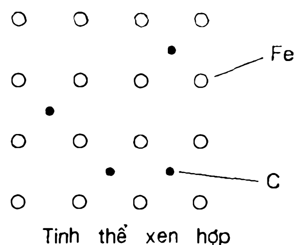
Tinh thể thế hợp

Bán kính nguyên tử của chất tan phải xấp xỉ bằng bán kính nguyên tử của dung môi.

Thí dụ, dung dịch rắn Cu–Ni (r_{Cu} = 1,27Å, r_{Ni} = 1,24Å) dung dịch rắn Fe – Cu (r_{Fe} = 1,24Å, r_{Cr} = 1,25Å).

Dung dịch rắn xen hợp hay tinh thể xen hợp

Trong trường hợp này, các nguyên tử chất tan có kích thước nhỏ (C, B, N, ...) nằm xen vào khoảng giữa các nguyên tử trong mạng lưới tinh thể của dung môi.



Tinh thể xen hợp

Dung dịch rắn loại này thường được nói đến là dung dịch cacbon hoà tan trong sắt. Dung dịch cacbon trong Fe – α (lập phương nội tâm) được gọi là ferit. Dung dịch cacbon trong Fe – γ (lập phương mặt tâm) được gọi là autenit. Tương tự như trường hợp dung dịch lỏng, đối với dung dịch rắn, hai cấu tử có thể tan không hạn chế vào nhau với một tỉ lượng bất kì, thí dụ, các hệ Ag – Au, Cu – Ni, Bi – Sb,... Tuy nhiên, trong nhiều trường hợp, sự hòa tan là có giới hạn. Thí dụ, giới hạn hòa tan của C trong Fe – α là 0,002%, trong Fe – γ là 1,8%.

7.2. CÂN BẰNG RẮN - LỎNG, HỆ HAI CẤU TỬ

• Ở đầu chương ta đã xét cân bằng rắn–lỏng hệ một cấu tử. Đó là trạng thái nóng chảy của một chất nguyên chất.

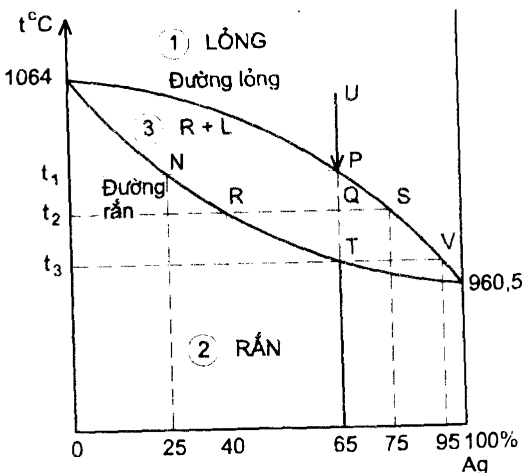
Dưới đây ta xét cân bằng rắn–lỏng hệ hai cấu tử. Tuy nhiên ta chỉ giới hạn trong việc xét hệ hai chất rắn hòa tan không hạn chế vào nhau.

• Tương ứng với trường hợp cân bằng lỏng hơi, ở đây đối với cân bằng rắn–lỏng ta cũng gọi A là chất dễ nóng chảy (t_{nc} thấp), B là chất khó nóng chảy hơn, trong các giản đồ ta cũng ghi thành

phần của A trên trục hoành và mặc dù ở đây thành phần thường được tính ra phần trăm khối lượng nhưng một cách tương ứng, thành phần của A ở pha rắn cũng được kí hiệu là x_A, ở pha lỏng cũng được kí hiệu là X_A.

• Ta đã biết có những dung dịch rắn như Ag và Au, Cu và Ni, trong đó hai chất rắn hòa tan không hạn chế vào nhau giống như dung dịch lí tưởng giữa hai chất lỏng.

Hình V.12, là giản đồ cân bằng rắn lỏng đẳng áp của hệ hai chất rắn, cụ thể là của hệ Ag – Au.



Hình V.12. Giản đồ cân bằng rắn-lỏng đẳng áp của dung dịch Ag-Au.

Ta thấy giản đồ có dạng giống như giản đồ lỏng hơi của dung dịch lí tưởng benzen và toluen. Giản đồ gồm 2 đường cong: đường cong trên gọi là đường lỏng (Liquidus), đường cong dưới gọi là đường rắn (Solidus).

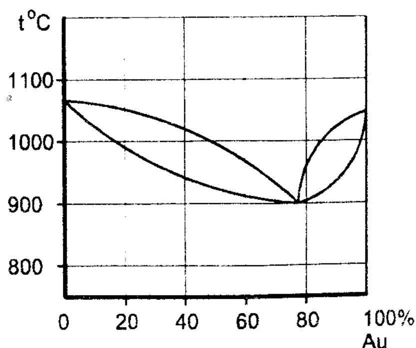
• Khu vực (1) là khu vực của pha lỏng, khu vực (2) là khu vực của pha rắn và khu vực (3) là khu vực tồn tại của hai pha cân bằng lỏng, rắn.

• Ta đã biết, đối với cân bằng lỏng hơi của dung dịch hai chất lỏng thì chất lỏng nào dễ bay hơi (t_s thấp) thì có thành phần X ở pha hơi lớn hơn thành phần x ở pha lỏng. Điều này cũng đúng đối với cân bằng rắn–lỏng của hệ hai chất rắn. Chất rắn nào dễ nóng chảy hơn (t_{nc} thấp) thì có thành phần phần trăm X ở pha lỏng lớn hơn thành phần x ở pha rắn $X_A > x_A$.

• Ta giả thiết có một dung dịch nóng chảy của hỗn hợp Au–Ag trong đó Ag có thành phần X = 65% (đặc trưng bằng điểm U). Nếu ta hạ nhiệt độ xuống t_1 thì sẽ xuất hiện một mầm tinh thể đầu tiên có thành phần Ag, x = 25% (đặc trưng bằng điểm N, nằm trên đường rắn). Khi làm lạnh xuống nhiệt độ t_2 thì hệ tồn tại pha rắn và pha lỏng nằm cân bằng với nhau, trong đó, ở pha rắn, Ag có thành phần x ≈ 40% (đặc trưng bằng điểm R trên đường rắn) còn ở pha lỏng Ag có thành phần X ≈ 75% (đặc trưng bằng điểm S trên đường lỏng).

Khi làm lạnh xuống nhiệt độ t_3 thì quá trình kết tinh (quá trình hóa rắn) được coi là kết thúc, giọt chất lỏng cuối cùng có hàm lượng Ag, X ≈ 95% (đặc trưng bằng điểm V trên đường lỏng) còn ở pha rắn bạc lại có thành phần bằng 65% (đặc trưng bằng điểm T trên đường rắn) nghĩa là lại có thành phần giống như thành phần ở pha lỏng ban đầu. Cuối cùng, với thành phần được giả thiết như trên (65% Ag) thì dưới nhiệt độ t_3 ($t < t_3$) ta có một pha duy nhất là dung dịch rắn Ag - Au.

• Vì trong quá trình kết tinh thành phần của bạc cũng như của vàng luôn luôn biến đổi nên trên thực tế ta không thu được một dung dịch rắn đồng nhất mà chỉ thu được một hỗn hợp các tinh thể có thành phần khác nhau. Càng đi sâu vào các lớp bên trong (kết tinh sớm) thì thành phần của bạc càng nhỏ và thành phần của vàng càng lớn.



Hình V.13. Giản đồ rắn-lỏng của hệ Cu-Au.

• Tương tự như hệ lỏng, đối với các hệ rắn ta cũng có các

dung dịch không lí tưởng. Giống như hệ nước–rượu, đối với dung dịch rắn Cu–Au, giản đồ đẳng áp cũng có một cực tiểu, tương ứng với một dung dịch rắn có thành phần ở pha rắn và pha lỏng giống nhau và do đó hỗn hợp này có một nhiệt độ nóng chảy không đổi (hình V.13).

BÀI TẬP

1. Dưới áp suất 1 atm, nước sôi ở $100^{o}C$. Biết rằng nhiệt hóa hơi của nước ΔH = 40,65 kJ/mol, hỏi dưới áp suất 2 atm nước sôi ở bao nhiêu độ ?

2. Ở nhiệt độ sôi $80,2^{o}C$ áp suất hơi bão hòa của benzen P = 1 atm = $1,013.10^{5}$ Pa, ở nhiệt độ $40^{o}C$, P = 24,458 Pa. Hỏi nhiệt hóa hơi mol (ΔH) của benzen là bao nhiêu?

3. Dưới áp suất P_1 = 101,3 kPa benzen sôi ở 353,2 K
Biết rằng nhiệt hóa hơi của benzen ΔH = 31,80 kJ/mol
Hãy tính áp suất hơi bão hòa của benzen ở 330 K.

4. Một dung dịch chứa 1 mol benzen và 3 mol octan
Biết rằng ở $20^{o}C$ áp suất hơi của benzen là 13,3 kPa, của octan là 2,66 kPa.

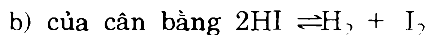
a) Hãy tính tổng áp suất hơi của dung dịch và thành phần của mỗi chất ở pha hơi.

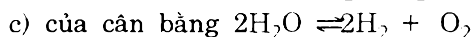
b) Làm ngưng tụ hỗn hợp hởi đó trong một bình hứng và đưa hỗn hợp lỏng thu được lên $20^{o}C$. Hãy cho biết thành phần của mỗi chất ở pha hơi.

5. Clobenzen và brombenzen tạo thành một dung dịch lí tưởng. Tại 400 K áp suất hơi bão hòa của clobenzen và brombenzen lần lượt là: P^{o}_{Cl} = 115 kPa, P^{o}_{Br} = 60,4 kPa. Một hỗn hợp hai chất lỏng đó sôi ở 400 K dưới áp suất 1 atm. Hãy tính thành phần hai chất đó ở pha lỏng và pha hơi ở 400 K.

6. Tính bậc tự do :


a) của cân bằng $2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$


b) của cân bằng $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$


c) của cân bằng $2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$


d) của cân bằng $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2(k)$

ĐÁP SỐ:

1. $t = 120,8^oC$

2. $\Delta H = 32,58$ kJ/mol

3. $P = 47,6$ kPa

4. a) $P = 5,32$ kPa , $X_B = 0,625$, $X_o = 0,375$

b) $P = 9,31$ kPa , $X_B = 0,892$, $X_o = 0,107$

5. Pha lỏng $x_{Cl} = 0,744$, $x_{Br} = 0,256$

Pha hơi $X_{Cl} = 0,845$, $X_{Br} = 0,152$

6. a) $V = 2$; b) $V = 1$; c) $V = 2$; d) $V = 1$.

VI. DUNG DỊCH

1. PHÂN LOẠI DUNG DỊCH, NỒNG ĐỘ

1.1. DUNG DỊCH

- Như ta đã biết, dung dịch là một hệ đồng thể tạo bởi hai hay nhiều chất với thành phần không theo một tỉ lệ xác định.

Thí dụ, dung dịch đường trong nước.

Trong ví dụ vừa nêu, trạng thái của đường đã thay đổi, đang từ dạng rắn tinh thể, đường chuyển sang dạng phân tán giống khí. Khi đó, đường được coi là chất tan, nước được coi là dung môi.

Trong trường hợp các chất đều không thay đổi trạng thái tập hợp (thí dụ, hỗn hợp rượu – nước) thì chất có thành phần lớn thường được coi là dung môi.

- Dung dịch có thể là khí, lỏng hay rắn.

Dung dịch khí: không khí là một dung dịch khí tạo bởi nitơ, oxi, khí CO_2,...

Dung dịch lỏng: CO_2 (khí) tan trong nước
rượu (lỏng) tan trong nước
NaCl (rắn) tan trong nước

Dung dịch rắn: H_2 (khí) tan trong bạch kim
Thủy ngân (lỏng) tan trong bạc
Vàng (rắn) tan trong bạc
Thủy tinh là một loại dung dịch rắn tạo bởi một số oxit kim loại (Na_2O, CaO, ...) tan trong SiO_2.

1.2. CÁC CÁCH BIỂU THỊ THÀNH PHẦN CỦA DUNG DỊCH

Thành phần của dung dịch có thể được biểu thị bằng nhiều cách:

a) **Nồng độ mol**: C [mol/l];

$$C_i = \frac{n_i}{V_{dd}}$$

n_i là lượng chất i tính ra mol, V_{dd} là thể tích của dung dịch thường tính ra lít, mol/l thường kí hiệu là M, ví dụ C = 0,2 mol/l = 0,2 M.

b) **Nồng độ mol khối**: m [mol/kg];

$$m_i = \frac{n_i}{m_{dm}}$$

n_i = lượng chất i tính ra mol; m_{dm} là khối lượng dung môi tính ra kg.

Nồng độ mol khối còn được gọi là **nồng độ molal** thường kí hiệu là m nhưng dễ nhầm với mét (m) hay khối lượng (m).

c) **Phần số mol x** (không thứ nguyên)

$$x_i = \frac{n_i}{n_{dd}} = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

n_i là lượng chất của chất i tính ra mol; n_{dd} là tổng lượng chất trong dung dịch tính ra mol

Nhớ rằng: $x_1 + x_2 + x_3 + ... = \sum x_i = 1$.

d) **Nồng độ phần trăm về khối lượng** C%;

$$C_i\% = \frac{m_i}{m_{dd}} . 100.$$

m_i là khối lượng của thành phần i; m_{dd} là khối lượng của dung dịch.

e) **Nồng độ phần triệu về khối lượng** C[ppm]

$$C_i = \frac{m_i}{m_{dd}} \cdot 10^6 \text{ [ppm]}$$

Ví dụ, nồng độ Br^- trong nước biển là 4500 ppm.
(4500g trong 10^6g nước biển).

● Vì thể tích dung dịch thay đổi theo nhiệt độ nên nồng độ mol cũng phụ thuộc vào nhiệt độ. Tuy nhiên, nồng độ mol rất thông dụng trong hóa học vì với dung dịch lỏng, sự biến thiên thể tích theo nhiệt độ không đáng kể.

2. CÂN BẰNG DUNG DỊCH, ĐỘ HÒA TAN

1.1. KHÁI QUÁT

● Độ hòa tan của một chất A trong một dung môi xác định là nồng độ bão hòa của chất đó.

Nếu A là chất rắn, dung môi là chất lỏng, khi nồng độ bão hòa ta có cân bằng: A (pha rắn) ⇌ A (pha lỏng)

Nếu A là chất khí, dung môi là chất lỏng, khi nồng độ bão hòa ta có cân bằng: A (pha khí) ⇌ A (pha lỏng).

Nếu chất tan A phân bố trong hai dung môi (1) và (2) không hòa tan vào nhau thì khi hệ đạt trạng thái cân bằng ta có cân bằng: A (pha 1) ⇌ A (pha 2).

Các cân bằng này được gọi là **cân bằng dung dịch**.

● Độ hòa tan của chất lỏng hoặc chất rắn thường được biểu thị bằng khối lượng tính ra gam của chất tan trong 100g dung môi. Độ hòa tan của chất khí trong chất lỏng thường biểu thị bằng thể tích chất tan trong một thể tích của dung môi.

Ví dụ, ở 20°C một lít nước hòa tan được 702 lít khí NH_3.

• Độ hòa tan của một chất phụ thuộc vào bản chất của chất ấy, vào bản chất của dung môi cũng như phụ thuộc vào điều kiện về nhiệt độ và áp suất khi hòa tan.

Nói chung, các chất phân cực (NaCl) dễ tan vào dung môi phân cực (H_2O), các chất không phân cực (hexan) dễ tan vào dung môi không phân cực (benzen). Vì vậy, một cách định tính người ta nói: các chất giống nhau thì dễ hòa tan vào nhau.

• Quá trình hòa tan cũng là một quá trình cân bằng nên cũng tuân theo nguyên lí chuyển dịch cân bằng Le Chatelier.

- Nếu quá trình hòa tan thu nhiệt thì độ hòa tan sẽ tăng khi nhiệt độ tăng.

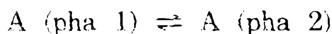
- Nếu quá trình hòa tan tỏa nhiệt thì khi nhiệt độ tăng, độ hòa tan sẽ giảm.

Biến thiên thể tích trong quá trình hòa tan chất rắn hay chất lỏng trong dung môi lỏng thường nhỏ, không đáng kể nên độ hòa tan của các chất rắn, lỏng trong dung môi lỏng hầu như không phụ thuộc vào áp suất.

- Quá trình hòa tan các chất khí trong dung môi lỏng luôn luôn kèm theo sự giảm thể tích. Vì vậy độ hòa tan tăng khi áp suất tăng. Trong trường hợp chung, quá trình hòa tan chất khí trong dung môi lỏng là quá trình tỏa nhiệt. Vì vậy, theo nguyên lí chuyển dịch cân bằng độ hòa tan chất khí sẽ giảm khi nhiệt độ tăng.

2.2. SỰ PHÂN BỐ CHẤT TAN TRONG HAI CHẤT LỎNG KHÔNG HÒA TAN

• Ta giả thiết có hai chất lỏng 1 và 2 không hòa tan vào nhau. Khi đổ chung vào một bình, chúng tạo thành 2 pha riêng biệt. nếu cho thêm vào bình một chất A có thể hòa tan đồng thời vào hai chất lỏng nói trên thì sau khi lắc kĩ ta có cân bằng:



$$A \text{ (pha 1)} \rightleftharpoons A \text{ (pha 2)}$$

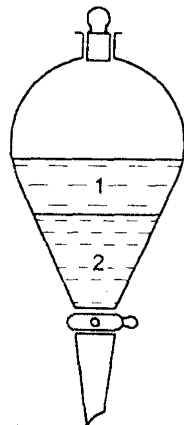
Tỉ số nồng độ của A trong hai pha được xác định bởi **định luật phân bố Nernst** (1891). **Ở trạng thái cân bằng, tỉ số các nồng độ của một chất trong hai pha lỏng thì bằng một hằng số.**

$$\frac{C_A\ (\text{pha } 2)}{C_A\ (\text{pha } 1)} = K$$

K được gọi là **hệ số phân bố**.

Ta cần nhớ rằng định luật phân bố chỉ được nghiệm đúng khi ở cả hai pha, chất tan A đều tồn tại ở một dạng giống nhau. Thí dụ, trong nước cũng như trong CCl_4 rượu đều tồn tại ở cùng một dạng giống nhau (C_2H_5OH).

(Ta thí dụ ở pha 1, A ở dạng monome, ở pha 2 A ở dạng dime: $2A \rightleftharpoons A_2$ thì ta có $\frac{[A_2]}{[A]^2} = K$)



Hình VI.1. Phễu chiết

● Trong các phòng thí nghiệm hóa học, người ta thường sử dụng các dung môi hữu cơ (đặc biệt là ete) để chiết các sản phẩm hữu cơ từ một hỗn hợp trong môi trường nước (sử dụng phễu chiết). Sự tách plutoni ra khỏi urani cũng có thể được thực hiện bằng phương pháp chiết.

Ứng dụng. Ở 20°C, hệ số phân bố của quinon trong nước và trong ete K = 0,326. Một lít dung dịch nước chứa 0,5g quinon.

Hỏi nếu chiết dung dịch với một lít ete thì trong dung dịch nước còn bao nhiêu gam quinon.

● Gọi x là khối lượng quinon còn lại trong nước.

Khối lượng quinon trong ete sẽ là 0,5 − x(g) (mỗi pha đều có V = 1 l).

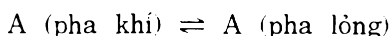
Theo định luật phân bố ta có: $\dfrac{x}{0,5 - x} = 0,326$

$$x = 0,163 - 0,326\,x \longrightarrow \mathbf{x = 0,123\ g}$$

2.3. ĐỘ HÒA TAN CỦA CHẤT KHÍ TRONG DUNG MÔI LỎNG. ĐỊNH LUẬT HENRY

● Sự hòa tan của chất khí A trong một dung môi lỏng được coi là sự phân bố khí đó trong hai pha, pha khí và pha lỏng.

Khi dung dịch bão hòa ta có cân bằng:



$$A \text{ (pha khí)} \rightleftharpoons A \text{ (pha lỏng)}$$

Cũng như các trạng thái cân bằng khác, ta có:

$$\frac{C_A \text{ (pha lỏng)}}{C_A \text{ (pha khí)}} = \text{hằng số.}$$

Đối với nồng độ của A trong pha khí người ta thường biểu thị bằng áp suất riêng phần của A.

Từ đó, ta có: $\dfrac{C_A \text{ (pha lỏng)}}{P_A \text{ (pha khí)}} = K$

hay $\mathbf{C_A \text{ (pha lỏng)} = KP_A \text{ (pha khí)}}$.

Đó là nội dung **định luật Henry** (1803).

Ở một nhiệt độ không đổi, độ hòa tan của một chất khí trong một dung môi lỏng tỉ lệ thuận với áp suất riêng phần của khí đó. K được gọi là hằng số Henry hay hệ số hòa tan.

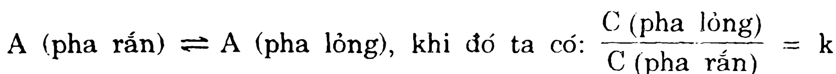
● K không những chỉ phụ thuộc vào khí A mà còn phụ thuộc vào bản chất của dung môi, vào nhiệt độ và vào cách biểu thị nồng độ (chẳng hạn nếu thành phần biểu thị bằng phân số mol x thì ta có $x_A = K_xP_A$).

Hệ thức trên còn được viết dưới dạng: $P_A = \frac{1}{K} . C = K'C$, từ đó ta có thể nói: Áp suất riêng phần của một khí hòa tan trên dung dịch thì tỉ lệ với nồng độ của nó trong dung dịch.

● Định luật Henry không nghiệm đúng một cách nghiêm ngặt khi áp suất quá cao hay khi trạng thái phân tử của chất tan biến đổi khi hòa tan trong dung dịch (chẳng hạn, các phân tử NH_3, CO_2 trong nước dễ tạo thành các hiđrat hay một phần bị phân li).

Ứng dụng. Áp xuất hơi của NH_3 trên dung dịch 1% bằng 4,0 mmHg.

Hãy tính áp suất của nó trên dung dịch 2,5% tại cùng một nhiệt độ.



● $\frac{C_A \text{ (pha lỏng)}}{P_A \text{ (pha khí)}} = K \longrightarrow \frac{1}{4,0} = \frac{2,5}{P} \longrightarrow P = 2,5 . 4,0 = \mathbf{10mmHg}$

2.4. ĐỘ HÒA TAN CỦA CHẤT RẮN TRONG DUNG MÔI LỎNG

● Độ hòa tan của chất rắn A trong dung môi lỏng được coi là sự phân bố chất tan trong pha rắn (không tan còn lại) và trong pha lỏng khi dung dịch bão hòa.

Khi dung dịch bão hòa (còn chất rắn không tan) ta có cân bằng:

A (pha rắn) $\rightleftharpoons$ A (pha lỏng), khi đó ta có: $\frac{C \text{ (pha lỏng)}}{C \text{ (pha rắn)}} = k$

Vì nồng độ của chất rắn được coi là bằng một hằng số nên ta có: C (pha lỏng) = K. Điều đó có nghĩa là:

Tại một nhiệt độ xác định, ở trạng thái cân bằng (dung dịch bão hòa) **nồng độ của chất tan bằng một hằng số**.

Nói một cách khác, tại một nhiệt độ xác định và trong một dung môi xác định, mỗi chất rắn có một độ hòa tan xác định.

• Như đã nói ở trên, áp suất hầu như không có ảnh hưởng đến độ tan của chất rắn trong dung môi lỏng.

• Quá trình hòa tan của các chất rắn trong dung môi lỏng thường là quá trình thu nhiệt $\Delta H > 0$ (về giá trị tuyệt đối, năng lượng mạng lưới tương đối lớn, năng lượng sonvat hóa tương đối nhỏ). Vì vậy, độ hòa tan của hầu hết các chất rắn đều tăng khi tăng nhiệt độ.

Trong phòng thí nghiệm, người ta thường lợi dụng tính chất này để làm tinh khiết các chất rắn: chất rắn cần làm sạch được hòa tan vào một dung môi thích hợp ở nhiệt độ cao đến khi bão hòa, sau đó lọc nóng để loại chất bẩn rồi để dung dịch nguội dần. Vì ở nhiệt độ thấp, độ hòa tan nhỏ nên chất rắn kết tinh trở lại ở dạng tinh khiết.

• Chỉ có một số ít chất rắn có độ hòa tan trong nước giảm khi nhiệt độ tăng, thí dụ: $Ca(OH)_2$, Li_2SO_4.

• Vì quá trình hòa tan cũng dẫn đến trạng thái cân bằng nên sự phụ thuộc của độ hòa tan vào nhiệt độ cũng được tính theo công thức:

$$\lg \frac{C_2}{C_1} = -\frac{\Delta H}{2{,}303R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Trong đó C_1, C_2 lần lượt là độ hòa tan ở nhiệt độ T_1 và T_2, ΔH là nhiệt hòa tan.

Ứng dụng. Ở 40°C và 60°C, KNO_3 có độ hòa tan trong nước lần lượt là C_1 = 63,9 g/100g nước, C_2 = 109,9 g/100g nước.

Hãy tính nhiệt hòa tan ΔH trong nước của KNO_3

• $$\lg \frac{109{,}9}{63{,}9} = -\frac{\Delta H}{2{,}303 \,.\, 8{,}314}\left(\frac{1}{333} - \frac{1}{313}\right) =$$

$$= \frac{\Delta H}{2{,}303 \,.\, 8{,}314}\left(\frac{1}{313} - \frac{1}{333}\right) \longrightarrow$$

$\longrightarrow \Delta H$ = 23498,9 J/mol = **23,5 kJ/mol.**

3. ÁP SUẤT HƠI BÁO HÒA CỦA DUNG DỊCH CHỨA CHẤT HÒA TAN KHÔNG BAY HƠI

● Ở chương cân bằng pha ta đã xét cân bằng lỏng hơi của hệ hai cấu tử cùng dễ bay hơi. theo định luật Raoult thì áp suất hơi của mỗi thành phần trong dung dịch lí tưởng bằng phân số mol x_i nhân với áp suất hơi bão hòa của chất đó.

$$P_A = x_A . P_A^o \qquad P_B = x_B . P_B^o \qquad P = P_A + P_B$$

Ở đây, ta áp dụng định luật Raoult vào trường hợp A là chất tan không bay hơi và B là dung môi

● Vì A không bay hơi nên áp suất hơi bão hòa P của dung dịch bằng chính áp suất hơi bão hòa P_B của dung môi khi chứa chất tan. Từ đó, ta có:

$$P = P_B = x_B P_B^o = (1 - x_A) P_B^o \qquad (a)$$

Vì $(1 - x_A) < 1$ nên ta thấy ngay, áp suất hơi bão hòa của dung dịch phải nhỏ hơn áp suất hơi bão hòa của dung môi nguyên chất ($P < P_B^o$). Từ (a) ta có:

$$P_B^o - P = P_B^o - (1 - x_A) P_B^o = x_A P_B^o$$

hay

$$\boxed{\frac{P_B^o - P}{P_B^o} = \frac{\Delta P}{P_B^o} = x_A} \qquad (VI.1)$$

● Từ VI.1 ta suy ra:

Độ giảm tương đối áp suất hơi báo hòa của dung môi khi chứa chất tan không bay hơi thì bằng phân số mol x_A của chất tan. Thực ra, kết luận này chỉ là hệ quả của định luật Raoult nhưng trong ứng dụng thực tế, kết luận này cũng thường được gọi là **định luật Raoult.**

• Hệ thức VI.1 thường được sử dụng để xác định khối lượng mol của chất tan: chỉ cần xác định áp suất hơi bão hòa P của dung dịch ta có thể suy ra x_A và từ x_A ta tính được khối lượng mol M_A của chất tan.

Ứng dụng. Biết rằng áp suất hơi bão hòa của benzen (M = 78 g/mol) ở 25°C bằng 95,0 mm Hg (= P^o). Khi hòa tan 0,155g hợp chất $[Al(CH_3)_3]_x$ không bay hơi vào trong 10,00g benzen, áp suất hơi bây giờ chỉ bằng 94,2 mm Hg (= P). Hãy xác định phân tử khối của hợp chất đó và xác định x trong công thức.

$$\bullet\ x_A = \frac{\Delta P}{P_B^o} = \frac{95{,}0 - 94{,}2}{95{,}0} = 0{,}0084$$

$$x_A = 0{,}0084 = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{n_A}{n_A + \dfrac{10{,}00}{78}} \longrightarrow n_A = 0{,}00108 \text{ mol}$$

$$M_A = \frac{m_A}{n_A} = \frac{0{,}155}{0{,}00108} = 143{,}5 \text{ g/mol}$$

Vì $Al(CH_3)_3$ có khối lượng mol bằng 72 g/mol nên

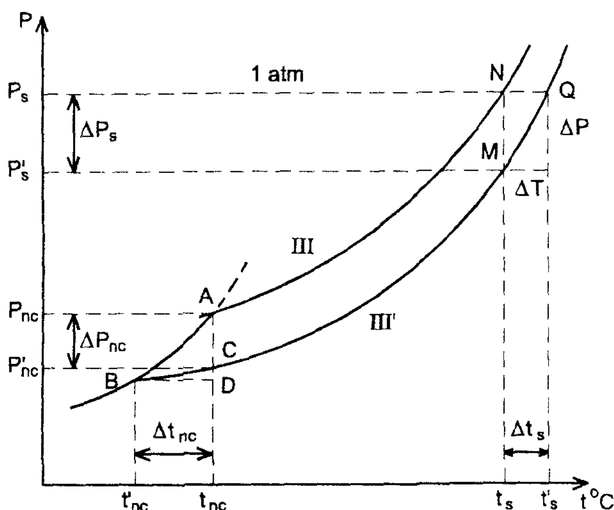
$$x = \frac{143{,}5}{72} = \mathbf{2}.$$

Ta có công thức $\mathbf{[Al(CH_3)_3]_2}$.

• Trong chương cân bằng pha ta đã xét đường biểu diễn áp suất hơi bão hòa của một chất nguyên chất.

Ta cũng đã biết, có sự giảm áp suất hơi của dung môi khi dung môi chứa chất tan không bay hơi.

Vì áp suất hơi bão hòa của dung dịch thấp hơn áp suất hơi của dung môi nguyên chất nên đường biểu diễn áp suất hơi của dung dịch nằm dưới đường biểu diễn áp suất hơi của dung môi nguyên chất (hình VI.2).



Hình VI.2. Giản đồ áp suất hơi của dung dịch.

4. NHIỆT ĐỘ SÔI CỦA DUNG DỊCH CHỨA CHẤT TAN KHÔNG BAY HƠI

4.1. SỰ TĂNG NHIỆT ĐỘ SÔI CỦA DUNG DỊCH CHỨA CHẤT TAN KHÔNG BAY HƠI

● Ta đã biết, nhiệt độ sôi của một chất lỏng là nhiệt độ mà tại đó, áp suất hơi bão hòa của chất lỏng bằng áp suất tác dụng lên mặt chất lỏng. Đối với nước chẳng hạn, khi t = 100^oC, áp suất hơi bão hòa bằng 1 atm (điểm N), vì vậy, dưới áp suất khí quyển (1 atm) nước sẽ sôi khi t = 100^oC. . Do có sự giảm áp suất hơi nên khi chứa chất tan không bay hơi thì ở nhiệt độ t'_s, áp suất hơi của dung dịch mới bằng áp suất khí quyển (điểm Q). Vì vậy, t'_s mới là nhiệt độ sôi của dung dịch.

Vì $t'_s > t_s$ nên nhiệt độ sôi của dung dịch cao hơn nhiệt độ sôi của dung môi.

$\Delta t_s = t'_s - t_s$ hay $\Delta T_s = T'_s - T_s$ được gọi là độ tăng nhiệt độ sôi hay **độ tăng phí điểm** của dung dịch.

- Dưới đây ta xét quan hệ giữa ΔT_s và nồng độ chất tan.

Ta xuất phát từ phương trình Clapeyron – Clausius:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H . P}{RT^2}$$

Vì ΔT_s là khoảng nhiệt độ nhỏ nên một cách gần đúng ta có thể đồng nhất $\frac{dP}{dT}$ với $\frac{\Delta P}{\Delta T_s}$. Từ đó ta có :

$$\frac{\Delta P}{\Delta T_s} = \frac{\Delta H.P}{RT^2} \quad \text{hay} \quad \Delta P = \frac{\Delta H.P}{RT^2} . \Delta T_s \qquad (a)$$

Mặt khác, theo định luật Raoult ta có:

$$\frac{\Delta P}{P} = x_A \quad \text{hay} \quad \Delta P = x_A P \qquad (b)$$

$\left(x_A \right.$ là phân số mol của chất tan: $\left. x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \approx \frac{n_A}{n_B} \right)$

Cân bằng (a) và (b) ta được:

$$\frac{\Delta H}{RT^2} \Delta T_s = x_A \quad \text{hay} \quad \Delta T_s = \frac{RT^2}{\Delta H} x_A$$

hay

$$\boxed{\Delta T_s = k_x x_A} \qquad (VI.2)$$

với $\mathbf{k_x} = \frac{\mathbf{RT^2}}{\mathbf{\Delta H}}$, trong đó ΔH là nhiệt hóa hơi của dung môi.

- Ta thấy hệ thức VI.2, thực ra là hệ quả của phương trình Clapeyron – Clausius và định luật Raoult, nhưng trong ứng dụng thực tiễn người ta cũng thường coi đó là nội dung của **định luật Raoult**.

Độ tăng nhiệt độ sôi tỉ lệ với phân số mol của chất tan

- Vì k_x phụ thuộc vào bản chất của dung môi nên ΔT_s chỉ phụ thuộc vào bản chất của dung môi và nồng độ của chất tan.

- Trong ứng dụng thực tiễn người ta thường biểu thị thành phần chất tan bằng nồng độ mol khối hay nồng độ molal (số mol chất tan trong 1000g dung môi).

Vì $n_A \ll n_B$ nên $x_A \approx \frac{n_A}{n_B}$. Gọi m_A là khối lượng của chất tan tính ra gam hòa tan trong 1000g dung môi thì $n_A = \frac{m_A}{M_A}$ và $n_B = \frac{1000}{M_B}$ (M_A, M_B là khối lượng mol của A và của B).

Từ VI.2 ta có:

$$\Delta T_s = \frac{RT^2}{\Delta H} \cdot \frac{m_A}{M_A} \cdot \frac{M_B}{1000} = \frac{RT^2 \cdot M_B}{\Delta H \cdot 1000} \cdot \frac{m_A}{M_A}$$

hay

$$\boxed{\Delta T_s = K_s \cdot \frac{m_A}{M_A}} \qquad \text{(VI.3)}$$

với

$$K_s = \frac{RT^2 M_B}{\Delta H \cdot 1000} = \frac{RT^2}{1000L} \qquad \text{(VI.4)}$$

($L = \frac{\Delta H}{M_A}$ = nhiệt hóa hơi riêng [J/g]).

Hệ thức VI.3 thường được ứng dụng để xác định phân tử khối của chất tan và cũng thường được coi là nội dung của định luật Raoult.

Cần nhớ rằng trong công thức trên, m_A là khối lượng của chất tan tính ra gam hòa tan trong 1000g dung môi.

Hằng số K_s được gọi là **hằng số nghiệm sôi**, chỉ phụ thuộc vào dung môi.

K_s có thể xác định bằng thực nghiệm: khi pha 1 mol chất tan vào 1000g dung môi ta sẽ có $\Delta T_s = K_s$, từ việc xác định ΔT_s ta biết được K_s.

K_s cũng có thể xác định từ VI.4. Thí dụ đối với dung môi nước ta có: L = 2257 J/g. Từ đó ta có:

$$K_s = \frac{8,314 \, . \, (373)^2}{1000 \, . \, 2257} = 0,512 \ [\text{kg K/mol}]$$

Dưới đây là nhiệt độ sôi t_s và hằng số nghiệm sôi của một số dung môi

Dung môi	Nước	Benzen	Clorofom	CCl_4	Anilin	C_2H_5OH
t°(sôi) °C	100	80,1	61,1	76,5	182	78
K_s[kg K/mol]	0,512	2,65	3,60	5,0	3,22	1,15

4.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIỆM SÔI

- Công thức VI.3 thường được sử dụng để xác định phân tử khối M_A của một hợp chất.

Từ việc xác định ΔT_s người ta tính ra M_A của chất tan:

$$M_A = K_s \cdot \frac{m_A}{\Delta T_s}$$

Nếu gọi m'_A là khối lượng của A hòa tan trong khối lượng m_B của dung môi thì VI.3 còn được viết dưới dạng:

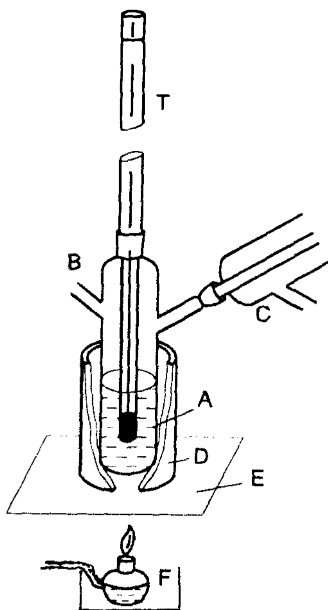
$$\Delta T_s = K_s \cdot \frac{m'_A}{M_A} \frac{1000}{m_B}$$

Từ đó ta có:

$$M_A = K_s \frac{m'_A \, . \, 1000}{\Delta T_s \, . \, m_B}$$

- Phương pháp này được gọi là **phương pháp nghiệm sôi.**

Để xác định chính xác ΔT_s người ta sử dụng một nhiệt kế đặc biệt được gọi là nhiệt kế Beckmann.



Hình VI.3. Thiết bị xác định phân tử khối bằng phương pháp nghiệm sôi
A: bình đựng dung môi
B: ống để nạp chất tan
C; ống sinh hàn
T: nhiệt kế Beckmann
D: vỏ cách nhiệt, E: lưới amiăng
F: đèn

Ứng dụng. Hòa tan 0,98 kg một chất tinh khiết vào trong 100g benzen, dung dịch có nhiệt độ sôi $t_s = 80,3^oC$, biết rằng, benzen có nhiệt độ sôi $80,1^oC$ và $K_s = 2,65$ [kg K/mol]. Tính khối lượng mol của chất đó.

- Áp dụng công thức $\Delta T_s = K_s \dfrac{m}{M} \longrightarrow M = \dfrac{K_s \cdot m}{\Delta T}$

m là khối lượng chất tan trong 1000g benzen;

$m = 0,98 \times 10 = 9,8$ g

$M = \dfrac{2,65 - 9,8}{80,3 - 80,1} = 129,85 \approx$ **130 g/mol**

5. NHIỆT ĐỘ KẾT TINH CỦA DUNG DỊCH CHỨA CHẤT TAN KHÔNG BAY HƠI

5.1. SỰ GIẢM NHIỆT ĐỘ KẾT TINH CỦA DUNG DỊCH CHỨA CHẤT TAN KHÔNG BAY HƠI

- Nhiệt độ kết tinh của một chất lỏng nguyên chất là nhiệt độ mà tại đó, áp suất hơi của pha lỏng bằng áp suất hơi của pha rắn.

- Trên hình VI.2, đối với dung môi nguyên chất, nhiệt độ đó được xác định bởi điểm A, vì A là giao điểm của hai đường cong: lỏng ⇌ hơi và rắn ⇌ hơi nên tại đó áp suất hơi trên hai pha rắn, lỏng bằng nhau.

- Đối với dung dịch, vì dung dịch có áp suất hơi thấp hơn áp suất hơi của dung môi nên đường cong lỏng–hơi (III') bây giờ gặp đường cong rắn hơi tại điểm B. Điểm B (ứng với nhiệt độ T'_{kt}) đặc trưng cho điểm kết tinh của dung dịch. Vì $T_B < T_A$ nên $T'_{kt} < T_{kt}$. Do đó có sự hạ nhiệt độ kết tinh của dung môi khi dung môi chứa chất tan không bay hơi. Người ta nói có sự hạ băng điểm của dung dịch.

- Cũng lí luận một cách tương tự như trường hợp tăng nhiệt độ sôi (4.1), ở đây ta cũng có kết quả tương ứng:

$$\boxed{\Delta T_{kt} = k_x x_A} \qquad \text{(VI.5)}$$

với $\mathbf{k_x} = \dfrac{\mathbf{RT^2}}{\Delta\, \mathbf{H_{nc}}}$

Trong đó, ΔT_{kt}, là **độ hạ băng điểm** của dung dịch; k_x là hằng số nghiệm lạnh khi thành phần của chất tan biểu thị ra phân số mol.

Hệ thức VI.5 cũng thường được coi là nội dung của **định luật Raoult:**

Độ hạ nhiệt độ kết tinh tỉ lệ với phân số mol của chất tan

● Trong ứng dụng thực tiễn người ta thường biểu thị thành phần chất tan bằng nồng độ mol khối hay còn được gọi là nồng độ molal (số mol chất tan trong 1000g dung môi). Khi đó ta có công thức:

$$\boxed{\Delta T_{kt} = K_{kt} \cdot \frac{m_A}{M_A}} \qquad (VI.6)$$

với
$$K_{kt} = \frac{RT^2}{1000\,F} \qquad (VI.7)$$

ΔT_{kt} thường được gọi là độ hạ băng điểm

K_{kt} thường được gọi là **hằng số nghiệm lạnh**, chỉ phụ thuộc vào dung môi

m_A là khối lượng của chất tan, tính ra gam hòa tan trong 1000g dung môi

F là nhiệt độ nóng chảy riêng $F = \frac{\Delta H_{nc}}{M_A}$ [J/g]

K_{kt} cũng có thể xác định bằng thực nghiệm hay cũng có thể xác định từ (VI.7).

Dưới đây là nhiệt độ kết tinh và hằng số nghiệm lạnh của một số dung môi.

Dung môi	Nước	Benzen	Clorofom	CCl_4	n-Hexan
t(kt) °C	0	5,5	-63,2	-24,7	-95,45
K_{kt} [kg K/mol]	-1,86	-5,12	-4,90	-29,8	-1,8

5.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIỆM LẠNH

● Công thức VI.6 thường được sử dụng để xác định phân tử khối M_A của một hợp chất.

Từ việc xác định ΔT_{kt} người ta tính ra M_A của chất tan

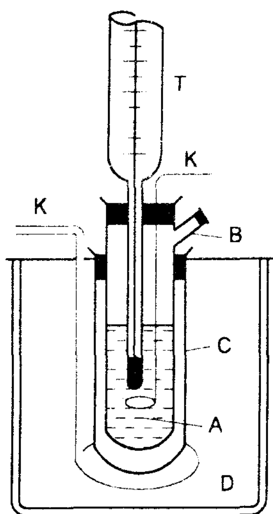
$$M_A = K_{kt} \frac{m_A}{\Delta T_{kt}}$$

Nếu gọi m'_A là khối lượng của A hòa tan trong khối lượng m_A của dung môi thì VI.6 còn được viết dưới dạng:

$$M_A = K_{kt} \frac{m'_A \cdot 1000}{\Delta T_{kt} \cdot m_B}$$

● Phương pháp này được gọi là **phương pháp nghiệm lạnh** hay nghiệm đông.

Để xác định chính xác K_{kt} người ta thường sử dụng nhiệt kế Beckmann.



Hình VI.4. Thiết bị xác định phân tử khối bằng phương pháp nghiệm lạnh
A: bình đựng dung môi
B: nhánh nạp chất tan
C: bình không khí
D: bình đựng chất làm lạnh
K: que khuấy
T: nhiệt kế Beckmann.

Ứng dụng. Cần bao nhiêu gam etylen - glycol $C_2H_4(OH)_2$ pha vào 6 lít nước để hạ băng điểm của nước xuống $t_{kt} = -6^0C$ (phương pháp chống đông nước)? M = 62.

● $\Delta t_{kt} = K_{kt} \frac{m}{M} \longrightarrow m = \frac{\Delta T \cdot M}{K_{kt}} = \frac{6 \cdot 62}{1,86} = 200$ g trong 1000 g nước hay 200 × 6 = **1200 g** trong 6 lít nước.

6. ÁP SUẤT THẨM THẤU

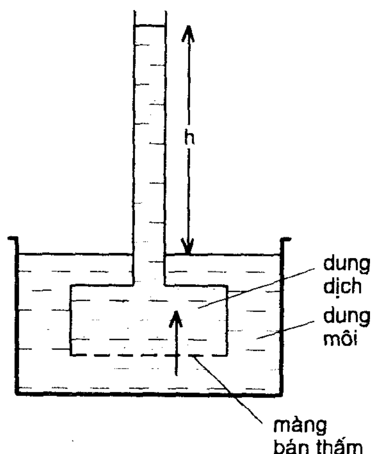
6.1. MÀNG BÁN THẨM, SỰ THẨM THẤU

● Nếu màng ngăn cách dung môi và dung dịch chỉ cho phép các phân tử dung môi đi qua mà không cho các phân tử chất tan đi qua thì màng ngăn cách này được gọi là **màng bán thẩm**.

● Sự khuếch tán các phân tử dung môi qua màng bán thẩm được gọi là **sự thẩm thấu**.

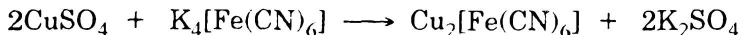
● Các màng tế bào động vật, thực vật là những màng bán thẩm.

Các màng này cho phép nước thấm qua màng tế bào mà không cho phép các chất tan trong tế bào khuếch tán ra ngoài. Bàng quang của các động vật (chẳng hạn bong bóng lợn) cũng là một màng bán thẩm.



Hình VI.5. Áp suất thẩm thấu

● Màng bán thẩm cứng được chế tạo bằng gốm xốp, tẩm ướt bằng đồng sunfat và sau đó nhúng vào dung dịch $K_4[Fe(CN)_6]$. Từ phản ứng:



$$2CuSO_4 + K_4[Fe(CN)_6] \longrightarrow Cu_2[Fe(CN)_6] + 2K_2SO_4$$

hợp chất $Cu_2[Fe(CN)_6]$ kết tủa lấp đầy các lỗ xốp của gốm, chỉ cho các phân tử nước đi qua và giữ các chất tan tồn tại trong dung dịch.

6.2. ÁP SUẤT THẨM THẤU

● Đổ một dung dịch nước–đường chẳng hạn vào một cốc thủy tinh, bịt kín miệng cốc bằng một màng bán thẩm đàn hồi (chẳng

hạn bong bóng lợn) và nhấn chìm toàn bộ cốc vào trong nước ta sẽ thấy màng bán thấm căng phồng lên tương tự như một quả bóng cao su được bơm khí.

● Ta giả dụ, màng ngăn không phải là màng bán thấm, mà cho phép cả các phân tử nước lẫn phân tử đường đi qua thì các phân tử này sẽ khuếch tán lẫn vào nhau ở hai khu vực tạo thành một hệ đồng nhất. Tuy nhiên, vì màng ngăn là màng bán thấm nên chỉ các phân tử nước khuếch tán qua màng ngăn, tạo nên một áp suất trong dung dịch. Như vậy:

Áp suất tăng thêm trong dung dịch, xuất hiện do sự thẩm thấu của dung môi qua màng bán thấm vào dung dịch được gọi là áp suất thẩm thấu π.

● Từ thực nghiệm, áp suất thẩm thấu được xác định bằng áp suất thủy tĩnh tạo bởi cột dung dịch chiều cao h (hình VI.5)

$$\pi = \mathbf{hdg} \qquad \text{(VI.8)}$$

trong đó, d là tỉ khối của dung dịch, g là gia tốc tạo bởi trọng lực (h tính ra m, d tính ra kg/m^3, g tính ra m/s^2, π tính ra Pa).

● Từ sự nghiên cứu về áp suất thẩm thấu của các dung dịch loãng, năm 1886, Van't Hoff đưa ra công thức sau đây về áp suất thẩm thấu:

$$\pi V = nRT \qquad \text{(VI.9)}$$

hay

$$\boxed{\pi = CRT} \qquad \text{(VI.10)}$$

với $C = \frac{n}{V}$ nồng độ mol.

● Ta thấy công thức VI.9 hay VI.10 do Van't Hoff đưa ra đồng nhất với phương trình trạng thái của khí lí tưởng nếu thay π bằng áp suất P của khí. Vì lí do đó nên trước kia người ta cho rằng các phân tử tan trong dung dịch cũng có tính chất giống như các phân tử khí tự do. Tuy nhiên, quan điểm này hiện nay không được chấp nhận.

• Hệ thức Van't Hoff VI.10 chỉ nghiệm đúng đối với dung dịch loãng của các chất tan không điện li.

Với hệ thức Van't Hoff, bằng cách đo áp suất thẩm thấu π người ta có thể xác định khối lượng mol M của chất tan. Nếu gọi m là khối lượng chất tan trong thể tích V của dung dịch thì từ VI.10 ta có:

$$\pi = \frac{n}{V}RT = \frac{m}{M}\frac{RT}{V} \quad \text{hay} \quad M = \frac{mRT}{\pi V}$$

Ứng dụng 1. Biết rằng ở 37°C (thân nhiệt) máu có áp suất thẩm thấu π = 7,5 atm. Tính nồng độ C của các chất tan trong máu.

• $$\pi = CRT \longrightarrow C = \frac{\pi}{RT} = \frac{7{,}5}{0{,}082\,.\,310} = \mathbf{0{,}295\ mol/l}$$

Ứng dụng 2. Một dung dịch V = 200 ml chứa 2g chất tan có áp suất thẩm thấu π = 1,5 atm ở 25°C. Tính khối lượng mol của chất tan.

• $$\pi = CRT = \frac{n}{V}RT = \frac{m}{M}\frac{RT}{V} \longrightarrow M = \frac{mRT}{\pi V} = \frac{2.0{,}082.298}{1{,}5.0{,}2} = 163$$

M = 163 g/mol.

7. ĐỊNH LUẬT RAOULT VÀ HỆ THỨC VAN'T HOFF ĐỐI VỚI DUNG DỊCH ĐIỆN LI

7.1. TÍNH CHẤT NỒNG ĐỘ CỦA DUNG DỊCH

• Ta đã xét sự giảm áp suất hơi ΔP, sự tăng nhiệt độ sôi ΔT_s, sự giảm nhiệt độ đông đặc ΔT_{kt} của dung môi khi có chứa chất tan. Ta cũng đã xét áp suất thẩm thấu π của dung dịch.

• Ta đã xét trường hợp các chất tan không điện li. Trong trường hợp này các tính chất nói trên chỉ phụ thuộc vào nồng độ mà không phụ thuộc vào bản chất của chất tan. Đối với các chất tan khác nhau (thí dụ, rượu và đường) nhưng nếu nồng độ như nhau thì các hiệu ứng ΔP, ΔT_s, ΔT_{kt}, π đều như nhau.

• Tuy nhiên, ta vẫn lưu ý rằng các định luật trên chỉ nghiệm đúng đối với các chất tan không điện li. Đối với các chất điện li (thí dụ $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$) thì số hạt tồn tại trong dung dịch khác số phân tử của chất tan, được biểu thị qua nồng độ của dung dịch. Sở dĩ trong trường hợp này các định luật đó không được nghiệm đúng là vì các hiệu ứng ΔP, ΔT_s, ΔT_{kt}, π phụ thuộc vào số hạt tồn tại trong dung dịch, khi số hạt tồn tại trong dung dịch khác số phân tử hòa tan thì các định luật nói trên không được nghiệm đúng. Trong trường hợp chung, các tính chất hay các hiệu ứng ΔP, ΔT_s, ΔT_{kt}, π phụ thuộc vào số hạt xuất phát từ chất tan tồn tại trong dung dịch, được gọi là các **tính chất nồng độ** của dung dịch (các tính chất colligatif).

7.2. THỪA SỐ VAN'T HOFF

• Đối với chất điện li, người ta phải xét đến một đại lượng được gọi là **độ điện li** α với định nghĩa:

$$\alpha = \frac{\text{số phân tử điện li}}{\text{tổng số phân tử khi chưa điện li}} = \frac{\text{số mol điện li}}{\text{tổng số mol chất tan}}$$

Ví dụ, trong 1 lít dung dịch CH_3COOH = 0,1 M có 0,00135 mol CH_3COOH điện li thì $\alpha = \dfrac{0{,}00135}{0{,}1} = 0{,}0135$ hay 1,35%.

• Gọi n là số mol phân tử khi chưa điện li.

ν là bậc của chất điện li tức là số ion mà một phân tử điện li tạo thành, ví dụ, đối với NaCl thì $\nu = 2$; đối với $CaCl_2$ thì $\nu = 3$.

– số mol điện li sẽ là $n\alpha$ và số mol ion tạo thành sẽ là $n\alpha\nu$.

– số mol phân tử không điện li: $n - n\alpha = n(1 - \alpha)$

– tổng số mol phân tử không điện li và số mol ion có mặt trong dung dịch: $n\alpha\nu + n(1 - \alpha) = n[1 + \alpha(\nu - 1)]$

Thừa số $\mathbf{i = 1 + \alpha\ (\nu - 1)}$ (VI.11) được gọi là **thừa số Van't Hoff** cho biết số mol n tăng bao nhiêu lần.

Đến đây ta cần phân biệt chất điện li yếu và chất điện li mạnh.

7.3. CÁC ĐỊNH LUẬT RAOULT, VAN'T HOFF ÁP DỤNG ĐỐI VỚI CÁC CHẤT ĐIỆN LI YẾU

● Các chất điện li yếu là các chất điện li mà độ điện li α nhỏ ($\alpha \ll 1$) thí dụ các axit và các bazơ hữu cơ.

● Trong trường hợp này, vì nồng độ các ion nhỏ nên tương tác tĩnh điện giữa các ion không đáng kể. Khi đó nếu lượng chất là n ta phải thay bằng ni, nếu nồng độ là C ta phải thay bằng iC. Từ đó, đối với các chất điện li yếu, các công thức Raoult và công thức Van't Hoff nói ở trên có dạng:

$$\Delta P = x_A P_B^0 i\ ;\ \Delta T_s = K_s \frac{m_A}{M_A} i\ ;\ \Delta T_{kt} = K_{kt} \frac{m_A}{M_A} i\ ;\ \pi = iCRT \qquad \text{(VI.12)}$$

Điều đó có nghĩa các giá trị của ΔP, ΔT_s, ΔT_{kt}, π đều tăng gấp i lần.

7.4. CÁC ĐỊNH LUẬT RAOULT, VAN'T HOFF ÁP DỤNG ĐỐI VỚI CÁC CHẤT ĐIỆN LI MẠNH

● Các chất điện li mạnh là các chất điện li mà độ điện li α lớn ($\alpha \approx 1$) thí dụ: NaCl, HCl.

● Trong trường hợp này, vì nồng độ các ion lớn nên phải xét đến tương tác giữa các ion tích điện.

Theo thuyết Debye – Huckel thì do tương tác tĩnh điện, mỗi ion trong dung dịch được bao quanh bởi các ion khác, phần lớn là các

ion khác dấu tạo thành "một khí quyển ion" (giống như bầu khí quyển bao quanh trái đất). do đó, mức độ hoạt động của các ion giảm, nồng độ hữu hiệu nhỏ hơn nồng độ lí thuyết.

Với sự tồn tại của hiệu ứng đó người ta phải sử dụng một đại lượng được gọi là **hoạt độ a** thay cho nồng độ C với **a** = γ**C**, $\gamma < 1$ được gọi là **hệ số hoạt độ**.

Do đó đối với chất điện li mạnh ta có

$$i = 1 + \alpha(\nu\gamma - 1) \qquad (a)$$

Riêng đối với trường hợp $\alpha = 1$ (thí dụ NaCl) thì

$$i = \nu\gamma \qquad (b)$$

Đối với các trường hợp này, trong các công thức (VI.12) i phải có các giá trị (a) hay (b).

● **Trên thực tế**, đối với các nồng độ không quá lớn, một cách gần đúng người ta thường thay i = ν, thí dụ, đối với NaCl, i = 2.

Ứng dụng 1. Hòa 3g NaCl trong 100g nước, biết rằng hệ số hoạt độ $\gamma = 0{,}692$ và K_{kt} (của nước) = –1,86.

Tính ΔT_{kt}. Đối với NaCl, $\alpha = 1$, M = 58,5.

$$\Delta T_{kt} = K_{kt}\frac{m_A}{M_A}\frac{1000}{m_B}\nu.\gamma = -1{,}86 \cdot \frac{3}{58{,}5} \cdot \frac{1000}{100} \cdot 2 \cdot 0{,}692 = \mathbf{-0{,}122K}$$

Ứng dụng 2. Tính áp suất thẩm thấu của dung dịch $MgCl_2$, 1M ở 27°C (coi $\gamma = 1$, $\alpha = 1$).

π = CRT.i = CRT.3 = 1 . 0,082 . 300 . 3 = **73,8 atm**.

Ứng dụng 3. Một dung dịch axit photphoric, C = 2M, tỉ khối d = 1,1 g/mol, độ điện li $\alpha = 0{,}09$, $\nu = 2$, hằng số nghiệm sôi của nước $K_s = 0{,}512$. Tính nhiệt độ sôi của dung dịch:

$$\Delta T_s = K_s\frac{m_A}{M_A} \cdot \frac{1000}{m_B}\left[1 + \alpha(\nu - 1)\right].$$ Ở đây, $\frac{m_A}{M_A} = n_A = 2\text{mol}$

m_B = m (dung dịch) − m (chất tan), khối lượng 2 mol axit photphoric bằng 2 × 98 g.

Do đó: $\Delta T_s = 0{,}512 \cdot 2 \cdot \frac{1000}{1100 - 2.98}\left[1 + 0{,}09(2-1)\right] = 1{,}24K$

Nhiệt độ sôi của dung dịch: 100 + 1,24 = **101,24°C**.

BÀI TẬP

1. Hệ số hòa tan hay hằng số Henry của CO_2 trong nước ở 25°C, $k = 4{,}55.10^{-5}$ mol/kg mmHg. Hỏi nồng độ mol khối (molal) của CO_2 trong nước ở 25°C khi áp suất riêng phần của CO_2, $p(CO_2)$ = 1/2 áp suất khí quyển.

2. Áp suất hơi của CS_2 ở 293 K là 11,367 k Pa.

Nếu hòa tan 2g S (sunfua) vào trong 100g CS_2 thì áp suất hơi P = 11,320 k Pa. Hãy tính khối lượng mol của sunfua hòa tan và cho biết số nguyên tử S trong phân tử.

3. Dung môi benzen kết tinh ở T_{kt} = 278,6 K, nhiệt kết tinh ΔH_{kt} = 9,83 kJ/mol và khối lượng mol M = 78 g/mol.

Hãy tính hằng số nghiệm lạnh K_{kt} của dung môi benzen.

4. Benzen kết tinh ở 278,6 K, có hằng số nghiệm lạnh K_{kt} = 5,12 kg K/mol. Khi pha 0,8g một chất khó bay hơi, không điện li vào trong 100g benzen thì dung dịch kết tinh ở 278,1 K. Hãy tính khối lượng mol của chất hòa tan.

5. Biết rằng hằng số nghiệm lạnh của dung môi nước K_{kt} = −1,86 kg K/mol. Hãy cho biết cần phải pha bao nhiêu gam muối ăn NaCl vào 10 lít nước để hạ nhiệt độ đóng băng của nước từ 0°C xuống −10°C.

6. Cũng như bài 5 nhưng nếu sử dụng đường ($C_{12}H_{22}O_{11}$, M = 342) thay cho NaCl thì cần phải bao nhiêu gam đường.

7. Tính áp suất thẩm thấu ở 25°C

a) của dung dịch đường trong nước, nồng độ 0,1 M

b) của dung dịch NaCl trong nước, nồng độ 0,1 M.

(NaCl điện li hoàn toàn, hệ số hoạt độ $\gamma = 1$).

8. Dung dịch 2g một chất không điện li trong 1 l nước có áp suất thẩm thấu $\pi = 0,2$ atm ở 25°C. Hãy tính khối lượng mol của chất đó.

ĐÁP SỐ

1. $m = 1,69.10^{-2}$ mol/kg

2. M = 257, S_8

3. 5,12 K kg/mol

4. M = 82

5. 1,5726 kg

6. 18,387 kg

7. a: 2,44 atm, b: 4,88 atm

8. M = 244 g/mol.

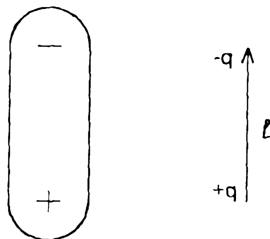
VII. DUNG DỊCH ION

1. HIỆN TƯỢNG ĐIỆN LI

1.1. DUNG MÔI PHÂN CỰC

● Trong số các dung môi phân cực thường nói đến như H_2O, HF, SO_2, NH_3... thì nước là một dung môi được sử dụng một cách rất phổ biến trong hóa học.

Vì phân tử không có một tâm đối xứng nên trọng tâm các điện tích dương tạo bởi các hạt nhân không trùng với trọng tâm của các điện tích âm tạo bởi các điện tử. Vì vậy phân tử nước cũng như các phân tử khác nói trên tạo thành một lưỡng cực điện. **Lưỡng cực điện** được đặc trưng bằng một đại lượng được gọi là **mômen lưỡng cực** $\vec{\mu}$ mà giá trị tuyệt đối được xác định bằng hệ thức μ = l.q (q là điện tích, l là khoảng cách hai điện tích). Trong hệ SI, μ được tính ra Culông mét (Cm). Đối với phân tử, μ có giá trị rất nhỏ nên thường được tính ra đơn vị Debye: $1D = \frac{1}{3}.10^{-29}$Cm. Đối với nước μ = 1,86 D.



Dung môi phân cực thường có một **hằng số điện môi** ε tương đối lớn, thí dụ, đối với nước, ở 25^0C, ε = 78,5. Điều đó có nghĩa là nếu để hai điện tích trong nước thì lực tương tác tĩnh điện Culông giảm đi 78,5 lần so với chân không. Ngoài ra, các phân tử H_2O còn có đặc điểm là dễ hình thành các liên kết cầu nối hiđro.

1.2. THUYẾT ĐIỆN LI ARRHENIUS

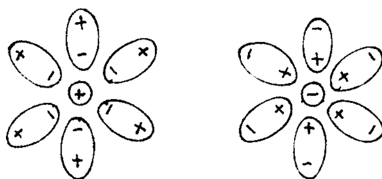
● Thuyết điện li được Arrhenius (Arêniut) đưa ra năm 1887: Có những hợp chất được gọi là chất điện li, khi hòa tan trong nước phân tử phân li thành những hạt tích điện trái dấu được gọi là những ion. Những ion dương di chuyển về catôt được gọi là **các cation**, những ion âm di chuyển về anôt được gọi là **các anion.**

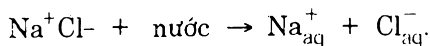
Sự phân li các phân tử trong một dung môi thành các ion gọi là **sự điện li.**

● Có những hợp chất mà liên kết trong phân tử là liên kết cộng hóa trị phân cực nhưng do tác dụng phân cực hóa của dung môi phân tử cũng phân li thành những ion, thí dụ $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$. Tác dụng này của dung môi thường được gọi là **tác dụng ion hóa phân tử.**

● Đa số các chất điện li là các hợp chất ion. Các ion đã tồn tại trong tinh thể, thí dụ $\{Na^+\ Cl^-\}$. Do có tính phân cực mạnh, các phân tử dung môi bứt các ion ra khỏi mạng lưới tinh thể và khuyếch tán chúng trong toàn bộ dung dịch. Tác dụng này của dung môi thường được gọi là **tác dụng phân li các ion.**

● Ngoài ra, do tính định hướng của các lưỡng cực nên giữa các ion và các phân tử dung môi có tác dụng hút. Tác dụng này dẫn đến sự hình thành tập hợp các phân tử dung môi chung quanh các ion. Tập hợp này được gọi chung là **các sonvat** hay đối với trường hợp nước được gọi là **các hidrat** (kí hiệu là aq):





$$Na^+Cl^- + \text{nước} \rightarrow Na^+_{aq} + Cl^-_{aq}.$$

Tác dụng này của dung môi được gọi là **tác dụng sonvat hóa các ion**.

1.3. SỰ ĐIỆN LI CỦA NƯỚC

● Mặc dù với độ dẫn điện rất nhỏ nhưng nước nguyên chất cũng có khả năng dẫn điện. Điều đó có nghĩa là trong nước nguyên chất cũng có những ion tích điện.

Trước kia phản ứng điện li của nước được diễn tả bằng phương trình:



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Tuy nhiên, sau này người ta thấy trong nước không có ion H^+ mà chỉ có ion hiđroni H_3O^+ nên phương trình trên được thay thế bằng phương trình:



$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Vì trong trường hợp này, dung môi cũng chính là nước nên người ta thường coi sự điện li này là **sự tự điện li**.

2. CHẤT ĐIỆN LI MẠNH, CHẤT ĐIỆN LI YẾU

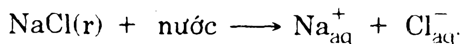
● Ở cuối chương VI, khi xét ứng dụng của các định luật Raoult, định luật Van't Hoff về áp suất thẩm thấu ta đã phải đề cập đến các khái niệm: chất điện li mạnh, chất điện li yếu. Dưới đây, ta xét các chất điện li này một cách có hệ thống, đặc biệt là các chất điện li yếu.

2.1. CHẤT ĐIỆN LI MẠNH

● Trong dung dịch của chất điện li mạnh chỉ tồn tại những ion của chất tan và các phân tử dung môi.



Thí dụ $HCl(k) + \text{nước} \longrightarrow H_3O^+_{aq} + Cl^-_{aq}$.



$$NaCl(r) + \text{nước} \longrightarrow Na^+_{aq} + Cl^-_{aq}.$$

● Do sự điện li hoàn toàn nên trong dung dịch chất điện li mạnh, mật độ ion tương đối lớn, khoảng cách giữa chúng tương đối

nhỏ do đó lực tương tác tĩnh điện giữa các ion là đáng kể, đặc biệt là đối với các dung dịch có nồng độ lớn. Theo Debye và Huckel (Đêbai - Huýchken) thì khi đó mỗi ion trong dung dịch được bao quanh bởi các ion khác, chủ yếu là các ion khác dấu tạo thành "một khí quyển ion" giống như bầu khí quyển bao quanh trái đất. Do sự hình thành lớp khí quyển ion đó nên độ hoạt động của các ion giảm, ảnh hưởng đến nhiều tính chất khác của dung dịch. Chẳng hạn, từ sự giảm tốc độ chuyển động của các ion dẫn đến sự giảm độ dẫn điện của dung dịch.

- Để phản ảnh tính chất thực tế của dung dịch, đối với các dung dịch có nồng độ lớn người ta sử dụng một đại lượng được gọi là **hoạt độ** a thay cho nồng độ C với $a = \gamma C$, trong đó hệ số chỉnh lí γ (< 1) được gọi là **hệ số hoạt độ**. Hệ số hoạt độ phụ thuộc vào bản chất của các ion cần xét và vào nồng độ của dung dịch. Đối với nồng độ nhỏ: $C \to 0$ thì hệ số hoạt độ $\gamma \to 1$.

22.2. CHẤT ĐIỆN LI YẾU

2.2.1. Độ điện li α

Chất điện li yếu là chất điện li mà sự ion hóa các phân tử chất tan trong dung dịch xảy ra không hoàn toàn. Trong trường hợp này, trong dung dịch, ngoài các ion còn tồn tại những phân tử không điện li. Như ta đã biết, khi đó người ta phải sử dụng một đại lượng được gọi là độ điện li α với định nghĩa:

$$\alpha = \frac{\text{số phân tử điện li}}{\text{tổng số phân tử hòa tan}}$$

2.2.2. Hằng số điện li

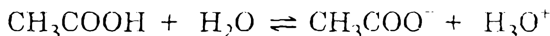
Trong dung dịch, các phân tử không điện li nằm cân bằng động với các ion của chúng.

Đối với phản ứng điện li $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$, theo định luật tác dụng khối lượng ta có:

$$\frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = K$$

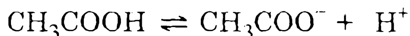
Trong trường hợp này hằng số cân bằng K được gọi là **hằng số điện li**. Cũng như hằng số cân bằng hóa học, K không phụ thuộc vào nồng độ mà chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

Ví dụ, đối với axit axetic ta có:



$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

hay một cách đơn giản:



$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

$$K = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = 10^{-4,8}$$

2.2.3. Hệ thức liên hệ giữa hằng số điện li và độ điện li

Định luật pha loãng Ostwald

Gọi C là nồng độ mol [mol/l], α là độ điện li của chất điện li AB:



$$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$$

Số mol điện li sẽ là $C\alpha$, do đó số mol ion A^+ bằng số mol ion B^- và bằng $C\alpha$.

Số mol không điện li bằng $C - C\alpha$. Từ đó ta có:

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{C\alpha . C\alpha}{C - C\alpha} = \frac{C^2\alpha^2}{C(1-\alpha)}$$

hay

$$\boxed{K = C\frac{\alpha^2}{1-\alpha}} \qquad \text{(VII.1)}$$

Đó là nội dung **định luật pha loãng Ostwald** (Ôtvan). Đối với chất điện li yếu: $\alpha \ll 1$, có thể bỏ qua α ở mẫu số. Từ đó ta có:

$$K = C\alpha^2 \text{ hay } \alpha \sim \sqrt{\frac{K}{C}} \qquad \text{(VII.2)}$$

Hệ thức này cho thấy **dung dịch càng loãng** ($C\downarrow$) thì **độ điện li** α càng **lớn** ($\alpha\uparrow$).

Ứng dụng. Hằng số điện li của axit axetic $K = 1,76.10^{-5}$ (ở $25^{0}C$). Tính độ điện li α của axit axetic khi:

a) C = 0,1 M b) C = 0,01 M.

- Theo định luật Ostwald: $K = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}$ từ đó ta có:

$C\alpha^2 + K\alpha - K = 0$. Muốn xác định α ta phải giải phương trình bậc hai. Trong thực tế khi $\alpha < 0,05$ người ta có thể bỏ qua α ở mẫu số và tính α theo công thức $\alpha \sim \sqrt{\frac{K}{C}}$

Từ đó ta có: a) $\alpha = \sqrt{\frac{1,76 . 10^{-5}}{0,1}} = 0,013.$

b) $\alpha = \sqrt{\frac{1,76 . 10^{-5}}{0,01}} = 0,042$

Ta thấy độ điện li α tăng khi dung dịch càng loãng.

3. KHÁI NIỆM AXIT - BAZƠ

- Trong quá trình phát triển của hóa học, khái niệm axit-bazơ được mở rộng và từ đó có những định nghĩa khác nhau ứng với những nội dung khác nhau thường được coi là các thuyết khác nhau về axit-bazơ.

- Ta xét ba định nghĩa chính: định nghĩa Arrhenius, định nghĩa Bronsted, định nghĩa Lewis.

Trong các định nghĩa nói trên thì hiện nay, định nghĩa Bronsted được sử dụng một cách phổ biến nên ta sẽ đi sâu vào định nghĩa này.

3.1. ĐỊNH NGHĨA ARRHENIUS (1884)

- Từ sự nghiên cứu về hiện tượng điện li, nhà bác học Thụy Điển Arrhenius (Arêniut) là người đầu tiên đã đưa ra định nghĩa về axit và bazơ.

Theo định nghĩa Arrhenius:

Axit là những hợp chất mà khi điện li trong dung dịch nước cho ion hidro H^+.

Thí dụ: $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

Bazơ là những hợp chất mà khi điện li trong dung dịch nước cho ion hidroxyl OH^-

- Định nghĩa Arrhenius quá hẹp vì định nghĩa này chỉ nói đến dung môi duy nhất là dung môi nước, các axit và các bazơ cũng chỉ được giới hạn trong những hợp chất có khả năng cho ion H^+ hay ion OH^- khi điện li trong dung môi nước.

3.2. ĐỊNH NGHĨA BRONSTED (1923)

3.2.1. Định nghĩa

Định nghĩa này được Bronsted (người Đan Mạch) và Lowry (người Anh) đưa ra sau khi có thuyết Bohr (1913) về nguyên tử và thuyết điện tử về hóa trị (1916).

Theo định nghĩa Bronsted:

Axit là một chất có khả năng cho proton (H^+)

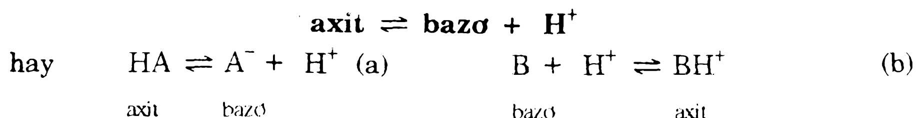
Thí dụ: $HCl(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$

Bazơ là một chất có khả năng nhận proton

Thí dụ: $NH_3(aq) + H_2O(l) \rightarrow NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$

3.2.2. Cặp axit-bazơ

Theo định nghĩa Bronsted, quan hệ giữa axit và bazơ được diễn tả bằng hệ thức:



$$\textbf{axit} \rightleftharpoons \textbf{bazơ} + \mathbf{H^+}$$

hay $\underset{\text{axit}}{HA} \rightleftharpoons \underset{\text{bazơ}}{A^-} + H^+$ (a) $\qquad \underset{\text{bazơ}}{B} + H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{axit}}{BH^+}$ (b)

Trong phản ứng (a), HA là một axit vì có khả năng cho proton H^+ nhưng A^- lại có khả năng nhận proton để tạo thành HA, do đó, A^- lại là một bazơ, người ta gọi A là **bazơ liên hợp** của axit AH.

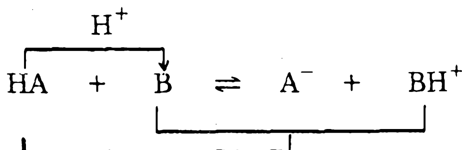
Trong phản ứng (b), B là một bazơ vì có khả năng nhận proton H^+ nhưng BH^+ lại có khả năng cho proton để tạo thành bazơ B, do đó BH^+ lại là một axit, được gọi là **axit liên hợp** của bazơ.

● Như vậy, ứng với một axit có một bazơ liên hợp và ngược lại ứng với một bazơ có một axit liên hợp. Từ đó, người ta nói đến **cặp axit-bazơ**: HA/A^-; BH^+/B.

Thí dụ: $HCl \rightleftharpoons Cl^- + H^+$ (c) $NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$ (d)

Trong thí dụ trên ta có các cặp axit-bazơ HCl/Cl^-; NH_4^+/NH_3.

● Cộng (a) và (b) ta có phản ứng giữa một axit và một bazơ



axit 1 + bazơ 2 $\rightleftharpoons$ bazơ 1 + axit 2

Ví dụ: $HCl + NH_3 \rightleftharpoons Cl^- + NH_4^+$

Như vậy, phản ứng axit bazơ là phản ứng trao đổi proton giữa một axit của một cặp axit-bazơ này với một bazơ của một cặp axit-bazơ khác.

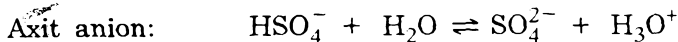
Ta sẽ thấy (xét sau): axit càng mạnh thì bazơ liên hợp càng yếu hay bazơ càng mạnh thì axit liên hợp càng yếu.

3.2.3. Axit, bazơ trong dung môi nước

● Trong dung dịch nước, axit là chất có khả năng cho H_2O proton: Axit có thể là axit trung hòa (ở dạng phân tử), axit cation, axit anion:

Axit trung hòa: $HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$

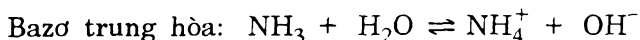
Axit cation: $NH_4 + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$



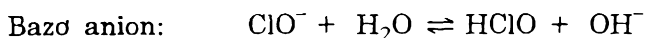
Axit anion: $HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+$

● Trong dung dịch nước, bazơ là chất có khả năng nhận proton từ H_2O.

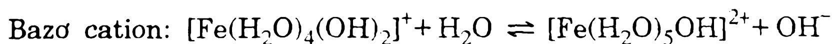
Bazơ cũng có thể là bazơ trung hòa, bazơ cation, bazơ anion.



Bazơ trung hòa: $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$



Bazơ anion: $ClO^- + H_2O \rightleftharpoons HClO + OH^-$



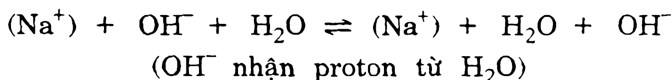
Bazơ cation: $[Fe(H_2O)_4(OH)_2]^+ + H_2O \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + OH^-$

● Theo định nghĩa Arrhenius, NH_3 cũng như các amin không phải là một bazơ (trong nước không điện li thành ion OH^-) nhưng theo định nghĩa Bronsted thì các hợp chất này rõ ràng là một bazơ (nhận proton từ nước).



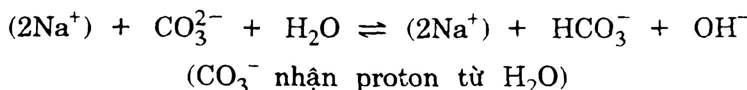
$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Các bazơ Arrhenius vẫn là các bazơ Bronsted nhưng là các bazơ ion:



$$(Na^+) + OH^- + H_2O \rightleftharpoons (Na^+) + H_2O + OH^-$$

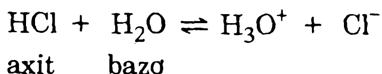
(OH^- nhận proton từ H_2O)



$$(2Na^+) + CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons (2Na^+) + HCO_3^- + OH^-$$

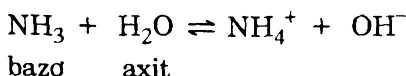
(CO_3^- nhận proton từ H_2O)

● Trong các phản ứng



$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

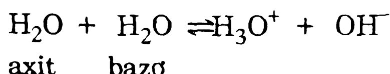
axit bazơ



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

bazơ axit

Cũng như trong phản ứng tự điện li của nước:



$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

axit bazơ

ta thấy H_2O vừa giữ vai trò của một axit vừa giữ vai trò của một bazơ, H_2O như vậy là **lưỡng tính**.

Một số ví dụ khác về axit, bazơ lưỡng tính: HS^-, HCO_3^-

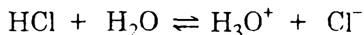


$$H_2S \xleftarrow{+H^+} HS^- \xrightarrow{-H^+} S^{2-}$$

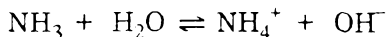


$$H_2CO_3 \xleftarrow{+H^+} HCO_3^- \xrightarrow{-H^+} CO_3^{2-}$$

- Xét phản ứng axit – bazơ trong dung môi nước ($HCl + NH_3$):



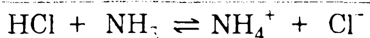
$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$



$$H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2H_2O$$



$$HCl + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$$

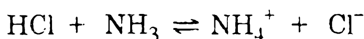
Phản ứng này như vậy là tổng của 3 phản ứng trên, trong đó H_2O giữ vai trò chuyển tải proton.

3.2.4. Axit – bazơ trong dung môi khác nước

- Trong dung môi lỏng amoniac chẳng hạn:

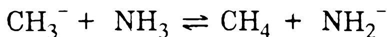
NH_4^+ giữ vai trò của H_3O^+

NH_2^- giữ vai trò của OH^- (trong dung môi nước)



$$HCl + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$$

(axit)

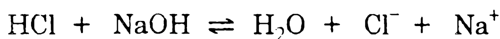


$$CH_3^- + NH_3 \rightleftharpoons CH_4 + NH_2^-$$

(bazơ)

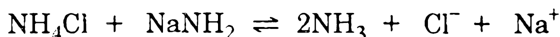
Một cách tương tự:

Ứng với phản ứng trung hòa trong nước:



$$HCl + NaOH \rightleftharpoons H_2O + Cl^- + Na^+$$

trong amoniac ta có:



$$NH_4Cl + NaNH_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + Cl^- + Na^+$$

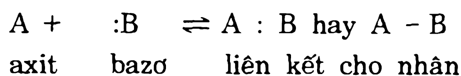
3.3. ĐỊNH NGHĨA LEWIS (1923)

● Ta đã biết, định nghĩa Bronsted về axit–bazơ dựa trên cơ sở của sự **cho nhận proton.**

Trong cùng khoảng thời gian này, nhà bác học Mỹ Lewis (Li-uyt) đã dựa trên cơ sở của sự **cho nhận điện tử** đưa ra định nghĩa có tính khái quát hơn về axit–bazơ.

Theo định nghĩa Lewis:

Phản ứng axit–bazơ là phản ứng cho nhận điện tử, trong đó, axit là phần tử nhận, bazơ là phần tử cho

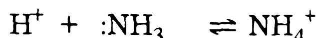


$$\underset{\text{axit}}{A} + \underset{\text{bazơ}}{:B} \rightleftharpoons \underset{\text{liên kết cho nhận}}{A : B \text{ hay } A - B}$$

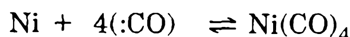
Ví dụ:



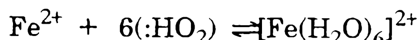
$$H^+ + :F^- \rightleftharpoons HF$$



$$H^+ + :NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+$$



$$Ni + 4(:CO) \rightleftharpoons Ni(CO)_4$$



$$Fe^{2+} + 6(:HO_2) \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_6]^{2+}$$

Trong các hiđroxit kim loại ví dụ: NaOH thì ion kim loại (Na^+) là một axit Lewis và nhóm: OH^- là một bazơ Lewis.

4. TÍCH SỐ ION CỦA NƯỚC - pH CỦA DUNG DỊCH

4.1. TÍCH SỐ ION CỦA NƯỚC

● Ta đã biết, nước cũng điện li theo phương trình:



$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

với hằng số điện li rất nhỏ:

$$K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} = 3{,}25 . 10^{-18} \text{ (ở } 25^oC)$$

Vì nước điện li rất yếu nên có thể coi nồng độ của nước là không đổi và bằng:

$$[H_2O] = \frac{997}{18} = 55,4 \text{ mol/l}$$

(1 lít nước ở 25^{0}C có khối lượng bằng 997g)

Từ đó ta có: $K.[H_2O]^2 = 3,25.10^{-18}(55,4)^2 = 10^{-14}$

Đặt $K.[H_2O]^2 = K_{H_2O}$ ta có:

$$\boxed{K_{H_2O} = [H_3O^+]\ [OH^-] = 10^{-14}} \qquad \text{(VII.3)}$$

Vì K_{H_2O} là tích của các ion nên được gọi là **tích số ion của nước**. Tại một nhiệt độ nhất định K_{H_2O} là một hằng số.

- Trong nước nguyên chất hay trong một dung dịch trung tính:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol/l}$$

- Trong dung dịch axit:

$$[H_3O^+] > [OH^-] \text{ hay } [H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol/l}$$

- Trong môi trường kiềm:

$$[H_3O^+] < [OH^-] \text{ hay } [H_3O^+] < 10^{-7} \text{ mol/l}$$

4.2. CHỈ SỐ HIĐRO: pH

Theo định nghĩa (định nghĩa Sorensen, 1920):

$$\boxed{pH = -\lg[H_3O^+]}$$

- Trong môi trường trung tính: $pH = 7$
- Trong môi trường axit: $pH < 7$
- Trong môi trường kiềm: $pH > 7$

Người ta còn đưa ra định nghĩa $pOH = -\lg[OH^-]$

Từ VII.3 ta có: **pH + pOH = 14**

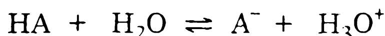
Quan hệ giữa $[H_3O^+]$ (tính ra mol/l) và pH

$[H_3O^+]$	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14

4.3. HẰNG SỐ ĐIỆN LI CỦA AXIT VÀ CỦA BAZƠ TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

4.3.1. Hằng số axit

- Xét dung dịch axit trong môi trường nước:



$$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$

Áp dụng định luật tác dụng khối lượng:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

(Vì dung môi là nước nên $[H_2O]$ là một hằng số)

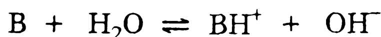
K_a là một hằng số, phụ thuộc vào nhiệt độ (theo định luật Van't Hoff: $\frac{d\ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H^o}{RT^2}$, ΔH^o là biến thiên entanpi của phản ứng điện li nói trên) được gọi là hằng số điện li hay **hằng số axit** của axit HA.

Người ta còn thường sử dụng định nghĩa: $\mathbf{pK_a = -lgK_a}$

Axit HA càng mạnh K_a càng lớn và pK_a càng nhỏ.

4.3.2. Hằng số bazơ

- Một cách tương tự, xét dung dịch bazơ B trong môi trường nước:



$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$$

ta cũng có:

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

K_b được gọi là **hằng số bazơ** của bazơ B.

Người ta cũng sử dụng định nghĩa: $\mathbf{pK_b = -lgK_b}$

Bazơ B càng mạnh, K_b càng lớn và pK_b càng nhỏ.

4.3.3. Quan hệ giữa pK_a và pK_b

Ta đã biết, ứng với một axit HA có một bazơ liên hợp hay ngược lại, ứng với một bazơ có một axit liên hợp. Xét cặp axit bazơ HA/A^-

Đối với axit HA: $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

ta có:
$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \qquad (a)$$

Đối với bazơ liên hợp A^-: $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$

$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \qquad (b)$$

Nhân (a) với (b) ta được:

$$K_a.K_b = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} . \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} =$$

$$= [H_3O^+][OH^-] = K_{H_2O} = 10^{-14}$$

Như vậy: $\mathbf{K_a . K_b = 10^{-14}}$

hay
$$\boxed{pK_a + pK_b = 14} \qquad (c)$$

Ta dễ dàng thấy rằng nếu axit HA càng mạnh thì bazơ liên hợp A^- của nó càng yếu.

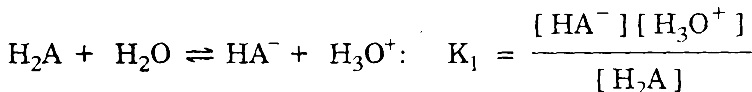
Thí dụ, axit HF với $pK_a = 3,2$ thì bazơ liên hợp F^-, $pK_b = 10,8$. Cũng từ hệ thức (c) ta thấy nếu biết pK_a thì sẽ biết pK_b của bazơ liên hợp của nó nên trong các bảng dữ liệu người ta chỉ cần ghi K_a hay pK_a là đủ.

4.3.4. Axit đa chức, bazơ đa chức

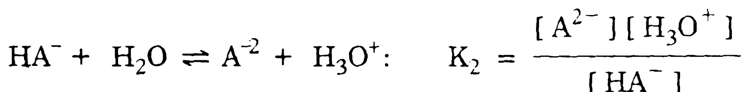
- Xét axit hai chức: H_2A, ví dụ H_2S

Axit hai chức còn được gọi là axit hai proton.

Axit hai chức điện li theo hai bước:



$$H_2A + H_2O \rightleftharpoons HA^- + H_3O^+: \quad K_1 = \frac{[HA^-][H_3O^+]}{[H_2A]}$$



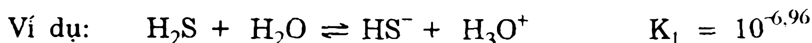
$$HA^- + H_2O \rightleftharpoons A^{-2} + H_3O^+: \quad K_2 = \frac{[A^{2-}][H_3O^+]}{[HA^-]}$$

Trong đó A^{2-} là bazơ hai chức, HA^- là lưỡng tính.

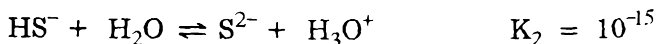
Vì $K_a.K_b = 10^{-14}$ hay $pK_a + pK_b = 14$ nên ta chỉ cần xét tính chất của axit đa chức và từ đó suy ra tính chất của bazơ đa chức.

- Trong bước thứ hai, sự tách proton ra khỏi ion âm HA^- khó hơn nhiều so với sự tách proton ra khỏi phân tử trung hòa H_2A trong bước thứ nhất nên K_2 thường rất nhỏ so với K_1.

Nói chung $K_1 \gg K_2 \gg K_3$, ...



Ví dụ: $H_2S + H_2O \rightleftharpoons HS^- + H_3O^+ \qquad K_1 = 10^{-6,96}$

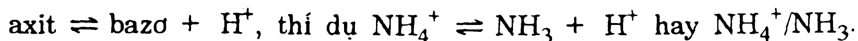


$HS^- + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+ \qquad K_2 = 10^{-15}$

Vì sự khác biệt lớn đó nên trong nhiều trường hợp người ta chỉ chú ý đến bước điện li thứ nhất K_1 và bỏ qua các bước điện li tiếp theo hay coi một axit nhiều proton như là hỗn hợp nhiều axit đơn proton có cùng nồng độ như nhau.

4.3.5. Giá trị pK_a của một số axit

Cặp axit bazơ, theo quy ước được ghi dưới dạng:



axit $\rightleftharpoons$ bazơ + H^+, thí dụ $NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$ hay NH_4^+/NH_3.

Vì $pK_a + pK_b = 14$ nên nếu pK_a của NH_4^+ bằng 9,23 thì pK_b của NH_3 bằng 14 - 9,23 = 4,77 (vì vậy trong bảng dưới đây không ghi pK_b)

Axit	pK_a	Bazơ liên hợp	Axit	pKa	Bazơ liên hợp
NH_4^+	9,23	NH_3	HCN	9,3	CN^-
$CH_3NH_3^+$	10,72	CH_3NH_2	CH_3COOH	4,75	CH_3COO^-
HF	3,17	F^-	$ClCH_2COOH$	2,87	$ClCH_2COO^-$
HCOOH	3,75	$HCOO^-$	$Cl_2CHCOOH$	1,3	Cl_2CHCOO^-
C_6H_5COOH	4,18	$C_6H_5COO^-$	$C_6H_5NH^+$	5,18	C_6H_5N
HOCl	7,53	ClO^-	$(CH_3)_3NH^+$	9,9	$(CH_3)_3N$
H_2S	6,96	HS^-	$(CH_3)_2NH_2^+$	11,07	$(CH_3)_2NH$
HS^-	15	S^{2-}	H_3PO_4	1,96	$H_2PO_4^-$
H_2CO_3	6,52	HCO_3^-	$H_2PO_4^-$	7,13	HPO_4^{2-}
HCO_3^-	10,32	CO_3	HPO_4^{2-}	12	PO_4^{3-}
H_2SO_3	1,77	HSO_3^-	$(COOH)_2$	1,23	$HOOC\text{-}COO^-$
HSO_3^-	7,2	SO_3^{2-}	$HOOC\text{-}COO^-$	2,19	$^-OOC\text{-}COO^-$

4.4. DUNG DỊCH MUỐI TRONG NƯỚC. PHẢN ỨNG THỦY PHÂN

4.4.1. Đại cương về tính chất của dung dịch muối trong nước

Muối là hợp chất tạo bởi ion dương của một bazơ Arrhenius và ion âm của một axit Arrhenius (kí hiệu là BA).

Thí dụ NaCl (Na^+ là ion + của NaOH, Cl^- là ion – của HCl)

Trong trường hợp chung, muối điện li hoàn toàn trong nước.

Vì nước cũng điện li nên trong dung dịch muối có các ion sau đây:



$$(BA + H_2O) \rightarrow \mathbf{B^+},\ \mathbf{A^-},\ \mathbf{H^+},\ \mathbf{OH^-}$$

(Để đơn giản, ta thay ion H_3O^+ bằng ion H^+)

Ta phân biệt các trường hợp sau đây:

a) A^-, B^+ là ion của **axit HA mạnh** và **bazơ BOH mạnh**.

Vì HA và BOH điện li hoàn toàn nên trong dung dịch nước cả 4 ion trên vẫn tồn tại không có phản ứng gì xảy ra nên **dung dịch trung tính**, thí dụ dung dịch NaCl.

b) **HA là axit mạnh, BOH là bazơ yếu**

Vì BOH ít điện li nên các ion B^+ + OH^- kết hợp với nhau thành BOH. Khi đó, trong dung dịch tồn tại chủ yếu các phân tử và các ion: BOH + A^- + H^+

Vì trong dung dịch có ion $H^+(H_3O^+)$ nên dung dịch có **tính axit**.

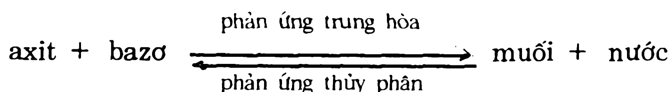
c) HA là một **axit yếu**, BOH là một **bazơ mạnh**.

Vì HA khó điện li nên H^+ và A^- kết hợp với nhau tạo thành phân tử HA. Khi đó, trong dung dịch tồn tại chủ yếu các phân tử và các ion: $HA + B^+ + OH^-$.

Vì có ion OH^- nên dung dịch có **tính kiềm**.

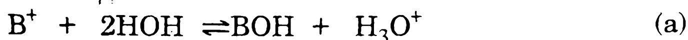
4.4.2. Phản ứng thủy phân

- Đối với hai trường hợp b và c, trong dung dịch có phản ứng giữa muối và nước. Trong khuôn khổ của thuyết Arrhenius, phản ứng này được gọi là **phản ứng thủy phân** và cũng trên cơ sở của thuyết Arrhenius, phản ứng thủy phân là phản ứng nghịch của phản ứng axit–bazơ hay phản ứng trung hòa:



$$\text{axit} + \text{bazơ} \underset{\text{phản ứng thủy phân}}{\overset{\text{phản ứng trung hòa}}{\rightleftharpoons}} \text{muối} + \text{nước}$$

- Trên thực tế, phản ứng b chỉ là phản ứng giữa cation B^+ và nước. Vì vậy phản ứng thủy phân này được gọi là **phản ứng thủy phân cation**.



$$B^+ + 2HOH \rightleftharpoons BOH + H_3O^+ \qquad (a)$$

Theo định luật tác dụng khối lượng ta có:

$$\frac{[BOH][H_3O^+]}{[B^+]} = K_h \ (= K_a)$$

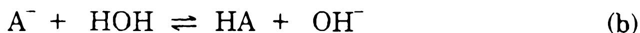
Ở đây hằng số K_h được gọi là **hằng số thủy phân cation**.

- Ta dễ dàng thấy rằng, theo thuyết Bronsted thì phản ứng thủy phân cation chính là phản ứng axit–bazơ, giữa axit cation B^+ và HOH với vai trò là một bazơ, trong khi đó hằng số thủy phân K_h chính là hằng số axit K_a của axit cation B^+.

Mặt khác, vì B^+ là axit liên hợp của bazơ BOH nên

$$pK_h = pK_a = 14 - pK_b \text{ (BOH)}$$

● Trên thực tế, phản ứng trong trường hợp c là phản ứng giữa anion A^- và nước. Theo thuyết Arrhenius phản ứng thủy phân này được gọi là **phản ứng thủy phân anion**.



$$A^- + HOH \rightleftharpoons HA + OH^- \quad \text{(b)}$$

Theo định luật tác dụng khối lượng ta có:

$$\frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = K'_h \ (= K_b)$$

K'_h được gọi là **hằng số thủy phân anion**.

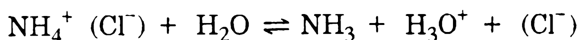
Theo thuyết Bronsted thì phản ứng thủy phân anion (b) chính là phản ứng giữa bazơ anion A^- và nước, trong khi đó hằng số thủy phân K'_h chính là hằng số bazơ K_b của bazơ A^- (anion của một axit yếu).

Mặt khác, vì A^- là bazơ liên hợp của axit HA nên:

$$pK'_h = pK_b = 14 - pK_a \text{ (HA)}$$

Ứng dụng. Từ các dữ liệu ghi trong bảng ở trên hãy cho biết:

a) hằng số thủy phân K_h của phản ứng:



$$NH_4^+ \ (Cl^-) + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ + (Cl^-)$$

b) hằng số thủy phân K_h của phản ứng:



$$(Na^+) \ CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + HO^- + (Na^+)$$

● a) NH_4Cl là muối của một axit mạnh và một bazơ yếu (NH_3)

$$K_h = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = K_a \ (NH_4^+)$$

$$pK_h = pK_a \ (NH_4^+) = 9{,}23 \rightarrow \mathbf{K_h} = 10^{-9{,}23}$$

b) NaCN là muối của một bazơ mạnh (NaOH) và một axit yếu (HCN)

$$K_h = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]} = K_b(CN^-)$$

$pK_h = pK_b(CN^-) = 14 - pK_a(HCN) = 14 - 9,3 = 4,7 \rightarrow \mathbf{K_h} = 10^{-4,7}$

4.4.3. Tính axit hay tính kiềm của dung dịch muối

- Trong phần ứng dụng ta đã xét hai trường hợp quan trọng nhất:

– Muối của một axit mạnh và một bazơ yếu (NH_4Cl): dung dịch có tính axit.

– Muối của một axit yếu và một bazơ mạnh (NaCN): dung dịch có tính kiềm

Dưới đây ta xét các trường hợp khác:

– Muối của một axit mạnh và một bazơ mạnh, ví dụ NaCl.

Vì axit HCl cũng như bazơ NaOH điện li hoàn toàn nên dung dịch trung tính pH = 7.

– Muối của một axit yếu và một bazơ yếu:

Ví dụ: $NH_4\ CH_3COO$: $K_a = K_b = 10^{-9,2}$, dung dịch trung tính

NH_4CN: $K_a = 10^{-9,2}$, $K_b = 10^{-4,7}$($K_a < K_b$), dung dịch kiềm

NH_4F: $K_a = 10^{-9,2}$, $K_b = 10^{-10,3}$ ($K_a > K_b$) dung dịch axit.

Ứng dụng. Đánh giá một cách định tính tính axit hay tính kiềm của các dung dịch sau đây:

a) $FeCl_2$	b) NH_4Br	c) $NaNO_3$
d) NaF	e) Na_2S	f) $KClO_4$

-

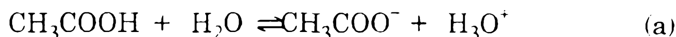
a) axit	b) axit	c) trung tính
d) kiềm	e) kiềm	f) trung tính

4.5. DUNG DỊCH ĐỆM

● Dung dịch đệm là dung dịch mà pH thay đổi rất ít khi cho thêm axit hay bazơ vào dung dịch. Đó là một **dung dịch chứa một axit yếu cùng với anion của nó với nồng độ xấp xỉ bằng nhau**.

Thí dụ: CH_3COOH và $CH_3COO^-(Na^+)$; H_2CO_3 và HCO_3^- (Na^+)

● Để làm ví dụ, ta xét cân bằng:



$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+ \quad (a)$$

với
$$\frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = K_a \; (= 10^{-4,75}) \quad (b)$$

hay
$$[H_3O^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \quad (c)$$

hay
$$pH = pK_a - lg \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \quad (d)$$

● Như ta đã biết, vì K_a = const nên nếu cho thêm axit (thêm H_3O^+) vào dung dịch thì cân bằng sẽ chuyển dịch về phía trái, mặt khác vì CH_3COOH là axit yếu ít điện li nên H_3O^+ sẽ kết hợp với CH_3COO^- tạo thành CH_3COOH không điện li, nghĩa là bị "hấp thụ".

Ngược lại, nếu cho thêm bazơ (thêm OH^-) vào dung dịch thì cân bằng sẽ chuyển dịch về phía phải, ion OH^- cho thêm sẽ kết hợp với H_3O^+ tạo thành H_2O nghĩa là cũng bị "hấp thụ".

Tóm lại, trong cả hai trường hợp (thêm axit hay bazơ) thì $[H_3O^+]$ hay pH của dung dịch đều biến đổi ít vì $[H_3O^+]$ hay $[OH^-]$ cho thêm vào bị "hấp thụ" tạo thành CH_3COOH hay H_2O ít điện li.

● Mặt khác, xét hệ thức (d), lúc đầu $[CH_3COOH] \approx [CH_3COO^-]$ tỉ số $\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \approx 1$, vì lg 1 ≈ 0 nên pH ≈ pK_a.

Khi cho thêm axit hay bazơ vào dung dịch thì tỉ số trên có thay đổi nhưng logarit của tỉ số đó thay đổi rất ít. Ta giả dụ, tỉ số này thay đổi, tăng hoặc giảm 10 lần, chẳng hạn $[CH_3COOH] = 10 [CH_3COO^-]$ thì vì lg 10 = 1 nên biến thiên Δ (pH) chỉ bằng 1.

Trên thực tế, vì nồng độ của axit và của ion lúc đầu xấp xỉ bằng nhau và tương đối lớn nên tỉ số trên chỉ thay đổi rất ít và do đó pH cũng thay đổi rất ít (xem ứng dụng ở dưới).

● Hiệu ứng dung dịch đệm giữ một vai trò đặc biệt quan trọng trong sự bảo toàn tính ổn định của pH trong các cơ thể sống, đặc biệt trong máu. Trong máu, pH = 7,4, khi pH = 7 người ốm sẽ bị hôn mê và khi pH = 6,9 thì sẽ chết. Dung dịch đệm trong máu, chủ yếu là dung dịch $H_2CO_3 - HCO_3^-$.

Ứng dụng. Một lít dung dịch chứa 0,1 mol axit axetic và 0,1 mol natri axetat.

a) Tính pH của dung dịch

b) Tính biến thiên Δ (pH) của pH khi cho thêm 0,01 mol HCl vào dung dịch (thể tích dung dịch được coi là không đổi), cho biết $pK_a(CH_3COOH) = 4,75$.

● a) Lúc đầu $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$ (= 0,1 mol/l) do đó

tỉ số $\dfrac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = 1$. Từ công thức:

$$pH = pK_a - \lg\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \qquad (a)$$

ta có: $pH = pK_a = \mathbf{4,75}$.

b) Xét phương trình phản ứng:



$$CH_3COO^- + HCl \rightleftharpoons CH_3COOH + Cl^-$$

Khi cho thêm 0,01 mol HCl thì nồng độ của CH_3COO^- giảm là 0,01 mol/l và còn lại: $[CH_3COO^-] = 0,1 - 0,01 = 0,09$ mol/l.

Nồng độ CH_3COOH tăng thêm 0,01 mol/l. Do đó nồng độ cân bằng $[CH_3COOH] = 0,1 + 0,01 = 0,11$ mol/l.

Từ đó $$\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = \frac{11}{9}$$

Thay vào (a) ta có : $$pH = 4,75 - lg\frac{11}{9} = 4,67$$

Như vậy khi cho thêm 0,01 mol HCl thì biến thiên pH sẽ là:

$$4,75 - 4,67 = \mathbf{0,08} \quad \text{(b)}$$

Ta thấy pH thay đổi rất ít khi cho thêm 0,01 mol HCl vào dung dịch đệm. Ta giả dụ nếu cho thêm 0,01 mol HCl vào 1 lít nước khi không có dung dịch đệm thì pH của dung dịch sẽ là $pH = -lg10^{-2} = 2$. Lúc đầu pH = 7 nên biến thiên của pH sẽ là 7 - 2 = **5**.

So sánh với (b) ta thấy một cách cụ thể vai trò của dung dịch đệm trong sự ổn định hóa pH của dung dịch.

4.6. XÁC ĐỊNH pH BẰNG THỰC NGHIỆM

- Độ pH của dung dịch phản ứng giữ một vai trò quan trọng trong các phản ứng hóa học và sinh vật học.

- Chiều diễn biến và hiệu suất của nhiều phản ứng hóa học phụ thuộc vào pH của dung dịch phản ứng.

- Trong cơ thể, máu có độ pH = 7,4. Với độ biến thiên cho phép từ 7 đến 7,9.

- Nước bọt có pH = 6,8, thức ăn trong dạ dày chỉ có thể tiêu hóa được khi pH nằm trong khoảng 1,6 - 1,7.

- Độ pH của nước tiểu biến thiên từ 5,8 đến 6,2 và tăng đối với người mắc bệnh tiểu đường, giảm đối với người mắc bệnh ung thư.

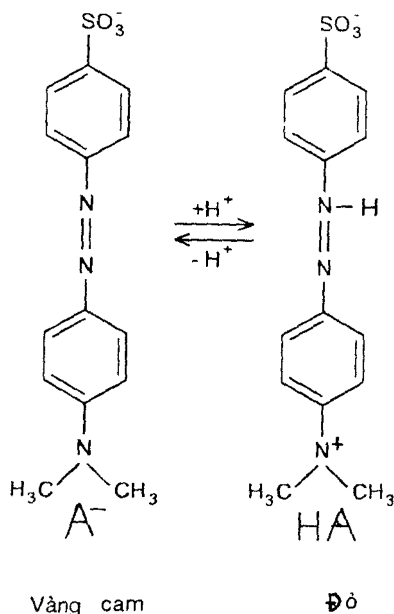
● Độ pH được xác định chính xác bằng một thiết bị gọi là **pH – mét**. Vì thế điện cực phụ thuộc vào độ pH của dung dịch mà điện cực nhúng vào nên pH–mét là một milivon–kế cho phép xác định hiệu điện thế giữa một điện cực chuẩn thường là điện cực calômen [Hg_2Cl_2 – KCl] và một điện cực thủy tinh nhúng vào dung dịch cần xác định độ pH.

(Điện cực bằng thủy tinh đặc biệt, rất mỏng có thể trao đổi một số ion kiềm với các ion H_3O^+ của môi trường tiếp xúc, trong điện cực thủy tinh chứa một dung dịch có nồng độ H_3O^+ xác định, thí dụ HCl, 0,1 M và một điện cực Ag – AgCl).

Với pH–mét người ta có thể xác định độ pH chính xác đến 1/100 đơn vị pH.

● Trong các phòng thực tập hóa học, muốn xác định độ pH người ta sử dụng một loại giấy đặc biệt gọi là **giấy pH** mà màu sắc của chúng thay đổi cùng với độ pH của dung dịch được nhúng vào (giấy thường chế tạo bằng một hỗn hợp các chất chỉ thị màu).

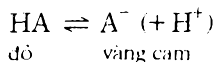
● Trong phương pháp **chuẩn độ axit bazơ** người ta cần phát hiện điểm tương đương (khi lượng chất bazơ hay axit trong dung dịch cần xác định, hoàn toàn đã được trung hòa bằng lượng chất axit hay bazơ nhỏ vào dung dịch).



Muốn biết được điểm tương đương đó người ta thường sử dụng **chất chỉ thị màu** (cho thêm vào dung dịch).

● Đó thường là một axit (hay một bazơ) hữu cơ yếu mà màu sắc của phân tử trung hòa khác màu sắc của ion A^-.

Thí dụ, đối với chất cam metyl ta có:



$$\underset{\text{đỏ}}{HA} \rightleftharpoons \underset{\text{vàng cam}}{A^-} (+H^+)$$

Tùy theo độ pH của dung dịch mà cân bằng chuyển dịch về phía trái hay phía phải và từ đó dung dịch có màu sắc khác nhau.

● Vì trong dung dịch muối còn thường có hiện tượng thủy phân nên tại điểm tương đương, độ pH của dung dịch thường không phải bằng 7 mà có giá trị sai lệch với giá trị này, vì vậy, khi chuẩn độ axit–bazơ, tùy trường hợp cụ thể người ta chọn một chất chỉ thị màu thích hợp (sẽ xét kĩ hơn trong giáo trình phân tích, hóa lí).

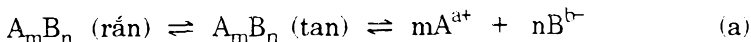
5. TÍCH SỐ TAN HIỆU ỨNG ION CHUNG

5.1. TÍCH SỐ TAN

● Để biểu thị độ hòa tan của một chất rắn trong một dung môi lỏng người ta thường sử dụng khái niệm **độ hòa tan mol**. Đó là lượng tối đa (tính ra mol) của chất tan có thể hòa tan trong một lít dung môi.

● **Xét chất điện li mạnh** có độ hòa tan nhỏ: A_mB_n (thí dụ: $CaSO_4$, AgCl).

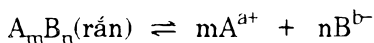
Trong dung môi nước, ta có cân bằng:



$$A_mB_n \text{ (rắn)} \rightleftharpoons A_mB_n \text{ (tan)} \rightleftharpoons mA^{a+} + nB^{b-} \qquad (a)$$

Vì là chất điện li mạnh nên trong dung dịch không còn A_mB_n (tan) mà chỉ có các ion A^{a+} và ion B^{b-} nằm cân bằng với A_mB_n (rắn).

Từ đó, ta có hệ cân bằng dị thể:



$$A_mB_n\text{(rắn)} \rightleftharpoons mA^{a+} + nB^{b-}$$

Ta nhớ lại rằng, trong dung dịch lỏng, nồng độ của chất rắn được coi là không đổi và bằng 1. Vì vậy từ định luật cân bằng ta có:

$$[A^{a+}]^m [B^{b-}]^m = K_s \qquad \text{(b)}$$

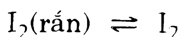
K_s là một hằng số phụ thuộc vào nhiệt độ và vào độ hòa tan của chất tan nên được gọi là **tích số tan**.

Thí dụ: độ hòa tan của $CaSO_4$: $S = 4{,}9.10^{-3}$ mol/l

Tích số tan:

$K_s = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 4{,}9.10^{-3}.4{,}9.10^{-3} = 2{,}4.10^{-5}$ $(mol/l)^2$.

● Nếu chất tan là hợp chất công hóa trị, không điện li trong nước, thí dụ I_2 ta có cân bằng:



$$I_2(\text{rắn}) \rightleftharpoons I_2$$

và cũng có: $K_s = [I_2]$

● **Nếu chất tan điện li không hoàn toàn**, ứng với (a) ta có các cân bằng :



$$A_mB_n(\text{rắn}) \rightleftharpoons A_mB_n(\text{tan}) \qquad \text{(c)}$$



và $$A_mB_n(\text{tan}) \rightleftharpoons mA^{a+} + nB^{b-} \qquad \text{(d)}$$

Vì $[A_mB_n(\text{rắn})] = 1$ nên ứng với (c) ta có

$$K_1 = [A_mB_n(\text{tan}) = \text{const} \qquad \text{(c)}$$

Ứng với (d) ta có: $$\frac{[A^{a+}]^m [B^{b-}]^n}{[A_mB_n(\text{tan})]} = K_2 \qquad \text{(f)}$$

K_2 là hằng số điện li = const

Thay (e) vào (f) ta được: $$\frac{[A^{a+}]^m [B^{b-}]^n}{K_1} = K_2 \qquad \text{(g)}$$

hay $$[A^{a+}]^m[B^{b-}]^n = K_1.K_2 = K_s \qquad \text{(h)}$$

Ta cũng thu được hệ thức (b).

5.2. ĐIỀU KIỆN KẾT TỦA

Thí dụ ta có dung dịch $CaSO_4$. Gọi $Q = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$

- Nếu $Q < K_S$: dung dịch chưa bão hòa
- Nếu $Q = K_S$: dung dịch bão hòa
- Nếu $Q > K_S$: sẽ có kết tủa đến khi $Q = K_S$

Như vậy sẽ có kết tủa khi tích số ion Q lớn hơn tích số tan K_S.

5.3. HIỆU ỨNG ION CHUNG

- Trong dung dịch nước, $CaSO_4$ và H_2SO_4 có ion chung là SO_4^{2-}.

  $CaSO_4$ và $CaCl_2$ có ion chung là Ca^{2+};

  CH_3COOH và CH_3COONa có ion chung là CH_3COO^-.

- Xét chất điện li, ít tan, chẳng hạn $CaSO_4$.

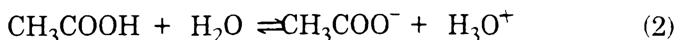
Ta giả dụ có dung dịch bão hòa: $[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = K_S$ (1)

Nếu cho thêm H_2SO_4 chẳng hạn vào dung dịch thì nồng độ SO_4^{2-} tăng và vì K_S = const nên $[Ca^{2+}]$ phải giảm nghĩa là một phần $CaSO_4$ kết tủa, bị loại trừ ra khỏi dung dịch hay nói khác đi, độ hòa tan của $CaSO_4$ giảm.

Tóm lại: **khi có ion chung thì độ hòa tan của chất tan giảm**.

- Xét chất điện li yếu, chẳng hạn CH_3COOH

Trong dung dịch ta có:



$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+ \quad (2)$$

Ở trạng thái cân bằng: $$\frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = K_a \quad (3)$$

K_a là hằng số điện li đồng thời là hằng số axit.

Nếu cho thêm CH_3COONa chẳng hạn vào dung dịch thì nồng độ CH_3COO^- tăng và vì K_a = const nên theo định luật chuyển dịch cân bằng, cân bằng chuyển dịch về phía trái nghĩa là độ điện li giảm.

Tóm lại, **khi có ion chung thì độ điện li của chất điện li giảm.**

Hai kết luận nói trên cho biết ảnh hưởng của ion chung đến độ hòa tan và độ điện li của chất tan. Ảnh hưởng này được gọi chung là **hiệu ứng ion chung**.

Ứng dụng. Tính độ hòa tan của AgI ($K_s = 1,5.10^{-16}$ $(mol/l)^2$)

a) Trong nước nguyên chất

b) Trong dung dịch KI nồng độ 0,1 M

● a) $[Ag^+][I^-] = K_s = 1,5.10^{-16}(mol/l)^2$. Gọi $x = [Ag^+]=[I^-]$

Ta có: $x^2 = 1,5.10^{-16} \rightarrow x = 1,22.10^{-8}$ (mol/l) như vậy, độ tan S của AgI trong nước nguyên chất **S = 1,22.10^{-8}** mol/l (a)

b) Trong nước KI điện li hoàn toàn $[K^+] = [I^-] = 0,1$ mol/l.

Gọi x' là nồng độ của Ag^+ trong dung dịch KI, x' cũng đồng thời là nồng độ I^- do AgI điện li và là nồng độ bão hòa của AgI trong dung dịch KI (cần xác định).

Tổng nồng độ của I^- sẽ là: $[I^-] = 0,1 + x'$

Từ đó ta có: $x'(0,1 + x') = 1,5.10^{-16}$ $(mol/l)^2$.

Vì K_s nhỏ nên x' cũng rất nhỏ (~ 10^{-8} mol/l), do đó có thể coi $0,1 + x' \approx 0,1$. Từ đó ta có:

$0,1x' = 1,5.10^{-16} \rightarrow x' = 1.5.10^{-15}$.

Như vậy độ hòa tan của AgI trong dung dịch KI sẽ là $S' = 1,5.10^{-15}$ mol/l.

So với (a) ta thấy S giảm đi khoảng 10^7 lần.

6. CÁC PHẢN ỨNG TRONG DUNG DỊCH

6.1. ĐIỀU KIỆN CHUNG

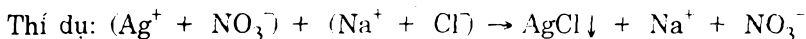
● Khi ta đổ lẫn hai dung dịch NaCl và KNO_3 vào với nhau thì sẽ không có phản ứng gì xảy ra. Các ion Na^+, K^+, Cl^-, NO_3^- song song tồn tại trong dung dịch.

Điều kiện cần để có phản ứng giữa các chất điện li là sự loại trừ ra khỏi dung dịch một số ion nào đó tạo thành các chất ít hòa tan hay ít điện li, hoặc là có sự trao đổi điện tử giữa các ion.

6.2. PHÂN LOẠI CÁC PHẢN ỨNG TRONG DUNG DỊCH NƯỚC

6.2.1. Sự tạo thành các chất kém hòa tan

a) Sự tạo thành các chất kết tủa



Thí dụ: $(Ag^+ + NO_3^-) + (Na^+ + Cl^-) \rightarrow AgCl\downarrow + Na^+ + NO_3^-$

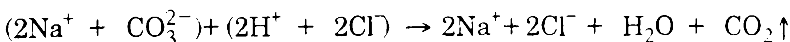
Phản ứng rút gọn:



$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$$

b) Sự tạo thành các chất khí

Thí dụ:



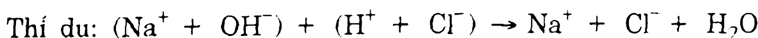
$$(2Na^+ + CO_3^{2-}) + (2H^+ + 2Cl^-) \rightarrow 2Na^+ + 2Cl^- + H_2O + CO_2\uparrow$$

Phản ứng rút gọn:



$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow$$

6.2.2. Sự tạo thành các chất ít điện li



Thí dụ: $(Na^+ + OH^-) + (H^+ + Cl^-) \rightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O$

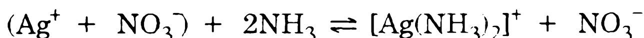
Phản ứng rút gọn:



$$OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$$

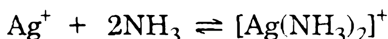
Phản ứng này là phản ứng axit bazơ và theo định nghĩa Bronsted thì đó là phản ứng trao đổi proton ($OH^- + H_3O^+ \rightleftharpoons 2H_2O$).

Thí dụ khác:



$$(Ag^{+} + NO_3^{-}) + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^{+} + NO_3^{-}$$

Phản ứng rút gọn:

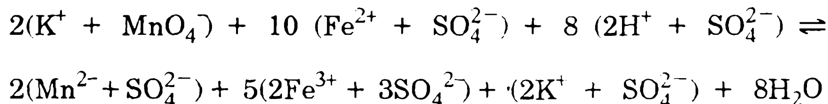


$$Ag^{+} + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^{+}$$

Theo định nghĩa Lewis thì đây cũng là một phản ứng axit-bazơ.

6.2.3. Sự trao đổi điện tử

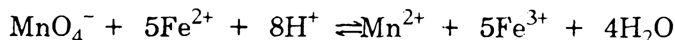
Thí dụ:



$$2(K^{+} + MnO_4^{-}) + 10\ (Fe^{2+} + SO_4^{2-}) + 8\ (2H^{+} + SO_4^{2-}) \rightleftharpoons$$

$$2(Mn^{2-} + SO_4^{2-}) + 5(2Fe^{3+} + 3SO_4^{2-}) + (2K^{+} + SO_4^{2-}) + 8H_2O$$

Phản ứng rút gọn:



$$MnO_4^{-} + 5Fe^{2+} + 8H^{+} \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

Phản ứng này thuộc loại **phản ứng oxi hóa khử** (xét sau)

BÀI TẬP

1. a) Trong nước mưa $[H^{+}] = 5{,}0.10^{-5}M$, hãy tính pH.
   b) Nước biển pH = 8,3 hãy tính $[H^{+}]$, $[OH^{-}]$

2. Hòa 0,073g HCl trong 0,5l nước, tính $[H^{+}]$, $[OH^{-}]$ trong dung dịch.

3. Tính pH của dung dịch:
   a) HCl nồng độ $10^{-3}M$
   b) NaOH nồng độ $10^{-3}M$
   c) CH_3COOH nồng độ 0,5M ($K_a = 1{,}8.10^{-5}$)
   d) NH_3 nồng độ 0,5M ($K_b = 1{,}8.10^{-5}$)

4. Tính pH của dung dịch 0,2M muối NH_4Cl
   Cho biết $K_b(NH_3) = 1{,}8.10^{-5}$.

5. Tính pH của dung dịch NaCN nồng độ 1,0M
   Cho biết $K_a(HCN) = 4.10^{-10}$

6. Xét dung dịch axit fomic HCOOH, hằng số điện li $K = 1,7.10^{-4}$. Tính độ điện li α trong 2 trường hợp sau:

a) Nồng độ bằng 1 mol/l

b) Nồng độ bằng 10^{-2} mol/l

7. Một dung dịch đệm có pH = 4,5 được điều chế từ axit axetic (pK_a = 4,8) và CH_3COONa. Hãy cho biết tỉ số các nồng độ $\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$ trong dung dịch.

8. Ở 25^oC độ hòa tan của CaF_2 bằng $2,15.10^{-4}$ mol/l. Hãy tính tích số tan của CaF_2 tại nhiệt độ đó.

9. PbI_2 được rửa bằng 100 cm^3 nước ($K_s = 8.10^{-9}$).
Hãy tính khối lượng PbI_2 bị hao khi rửa.

10. Độ pH của máu người xấp xỉ bằng 7,4 và được giữ ổn định chủ yếu bằng hỗn hợp đệm H_2CO_3/HCO_3^- ($K_a = 4,32.10^{-7}$). Hãy tính tỉ số $\frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]}$ có trong máu.

ĐÁP SỐ

1. a) 4,30; b) $[H^+] = 5.10^{-9}$ M; $[OH^-] = 2.10^{-6}$ M

2. $[H^+] = 4.10^{-3}$ mol/l; $[OH^-] = 2,5.10^{-12}$ M

3. a) 3; b) 11; c) 2,52; d) 11,48

4. pH = 4,96

5. pH = 11,70

6. $\alpha = 1,3.10^{-2}$; $\alpha = 1,3.10^{-1}$

7. 2

8. $3,97.10^{-11}$

9. 58 mg PbI_2

10. 9.10^{-2}

VIII. ĐẠI CƯƠNG VỀ ĐỘNG HÓA HỌC

● Trong phạm vi của một giáo trình Hoá đại cương trong chương này ta xét một cách đại cương về tốc độ phản ứng, các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng và không đi sâu vào động hóa học hình thức và cơ chế của phản ứng.

1. TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG

1.1. ĐỊNH NGHĨA

● Xét phản ứng: $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$

Thông thường các phản ứng xảy ra trong một thể tích không đổi. Vì vậy, tốc độ phản ứng thường được diễn tả bằng tốc độ biến thiên nồng độ của các chất tham gia phản ứng.

Các nồng độ C_A, C_B, ... được kí hiệu là [A], [B], ... Từ đó tốc độ v của phản ứng được định nghĩa bằng hệ thức:

$$v = -\frac{1}{\alpha}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\gamma}\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\delta}\frac{d[D]}{dt}$$

Vì trong quá trình phản ứng, nồng độ các chất đầu giảm nên người ta sử dụng dấu – đặt trước để v luôn luôn dương.

● Vì sự tăng, giảm nồng độ của một chất kéo theo sự tăng, giảm nồng độ của các chất khác theo một tỉ lệ xác định ứng với các hệ số tỉ lượng α, β, γ, δ nên một cách đơn giản, khi nói đến tốc độ phản ứng người ta có thể chỉ xét đến tốc độ biến thiên của một chất đại diện, thí dụ: $v_A = -\frac{d[A]}{dt}$ hay $v_C = \frac{d[C]}{dt}$. Khi đó ta có:

$$v = \frac{1}{\alpha} v_A = \frac{1}{\beta} v_B = \frac{1}{\gamma} v_C = \frac{1}{\delta} v_D.$$

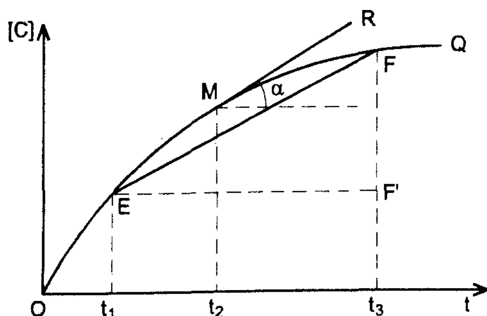
1.2. PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG

1.2.1. Nguyên tắc

- Xét phản ứng: $A + B \rightarrow C + D$

Trong quá trình phản ứng, nồng độ của các chất phản ứng giảm, trong khi đó, nồng độ của các sản phẩm tăng liên tục (đến khi đạt trạng thái cân bằng).

- Trên hình VIII.1, sự phụ thuộc của [C] chẳng hạn, vào thời gian phản ứng t được biểu diễn bằng đường cong OMQ.



Hình VIII.1. Sự phụ thuộc nồng độ của một sản phẩm vào thời gian

– Tốc độ trung bình:

$$\bar{v}_C = \frac{\Delta [C]}{\Delta t}$$

trong khoảng thời gian từ t_1 đến t_2 ($t_2 - t_1 = \Delta t$) được xác định bằng độ dốc của đường thẳng EF, $\bar{v}_C = \frac{FF'}{EF'}$

● Tốc độ tức thời tại một thời điểm t bất kỳ, chẳng hạn tại thời điểm t_3 được xác định bằng độ dốc của đường tiếp tuyến MR với đường cong tại tọa độ tương ứng: $v = \frac{d[C]}{dt}$.

● Kĩ thuật xác định tốc độ của phản ứng rút lại là việc xác định nồng độ của một trong các chất tham gia phản ứng tại các thời điểm khác nhau.

● Nồng độ của các chất có thể được xác định bằng phương pháp hóa học hay vật lí.

1.2.2. Phương pháp hóa học

● Phương pháp thường sử dụng là phương pháp chuẩn độ: chuẩn độ axit bazơ, chuẩn độ oxi hóa - khử,...

Ví dụ phản ứng $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$, có thể chuẩn độ:

I_2 bằng $Na_2S_2O_3$.

HI bằng một bazơ.

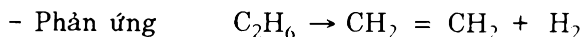
● Sự xác định nồng độ trong một mẫu phân tích (lấy ra từ bình phản ứng tại một thời điểm t xác định) bằng phương pháp hóa học đòi hỏi một thời gian xác định, vì vậy sau khi lấy mẫu người ta phải làm lạnh nhanh mẫu phân tích để kìm hãm không cho phản ứng tiếp diễn trong thời gian phân tích. Ngoài ra, phương pháp hóa học đòi hỏi một lượng mẫu phân tích tương đối lớn, ảnh hưởng đến môi trường phản ứng. Do những nhược điểm này, hiện nay người ta thường sử dụng phương pháp vật lí, nhanh hơn nhiều và thường không phải lấy mẫu thử ra để phân tích.

1.2.3. Phương pháp vật lí

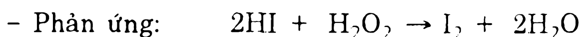
● Khi một tính chất vật lí nào đó của các chất tham gia phản ứng biến thiên cùng nồng độ của chúng thì người ta có thể sử dụng tính chất vật lí đó để xác định nồng độ của chất tương ứng. Với

mục đích nói trên, các phương pháp vật lí thường sử dụng là các phương pháp quang phổ: hồng ngoại, tử ngoại, khả kiến, Raman; phương pháp cộng hưởng từ, phương pháp cực phổ, phương pháp đo pH, ...

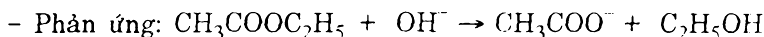
Ví dụ:


– Phản ứng $C_2H_6 \rightarrow CH_2 = CH_2 + H_2$

Vì trong quá trình phản ứng, lượng khí tăng nên nếu giữ thể tích V = const thì người ta có thể theo dõi sự biến thiên của lượng chất C_2H_6 bằng cách đo áp suất tại các thời điểm khác nhau.


– Phản ứng: $2HI + H_2O_2 \rightarrow I_2 + 2H_2O$

I_2 hấp thụ bức xạ trong miền khả kiến nên bằng phương pháp phổ hấp thụ khả kiến người ta có thể xác định được nồng độ của I_2 tại các thời điểm khác nhau.

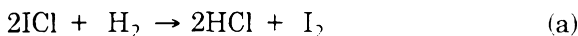

– Phản ứng: $CH_3COOC_2H_5 + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$

Trong quá trình phản ứng có sự biến thiên các ion tích điện nên từ sự đo độ dẫn điện của dung dịch phản ứng người ta có thể xác định được sự biến thiên nồng độ của các chất.

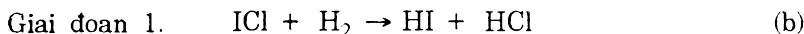
2. PHẢN ỨNG SƠ CẤP – THUYẾT VA CHẠM VÀ THUYẾT PHỨC CHẤT HOẠT ĐỘNG

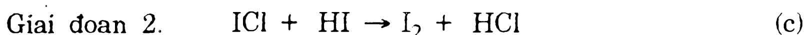
2.1. PHẢN ỨNG SƠ CẤP

● Phần lớn các phản ứng xảy ra theo nhiều giai đoạn, chẳng hạn phản ứng giữa iôt – clorua và hiđro


$$2ICl + H_2 \rightarrow 2HCl + I_2 \quad (a)$$

xảy ra theo hai giai đoạn

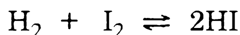

Giai đoạn 1. $ICl + H_2 \rightarrow HI + HCl$ (b)


Giai đoạn 2. $ICl + HI \rightarrow I_2 + HCl$ (c)

Phản ứng (a) như vậy là kết quả tổng hợp của hai phản ứng đơn giản được gọi là **phản ứng sơ cấp** xảy ra nối tiếp nhau.

● Sự diễn biến của phản ứng từ các chất đầu đến các chất cuối theo các giai đoạn và mối quan hệ giữa các giai đoạn đó tạo nên **cơ chế của một phản ứng hóa học.**

● Rất ít phản ứng xảy ra theo một giai đoạn duy nhất. Đối với loại phản ứng này người ta thường nói đến phản ứng:



$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

Phản ứng này như vậy là một phản ứng sơ cấp.

Dưới đây ta xét thuyết va chạm và thuyết phức chất hoạt động liên quan đến các phản ứng sơ cấp.

2.2. THUYẾT VA CHẠM

● Thuyết va chạm được phát triển trên cơ sở của thuyết động học phân tử.

Theo thuyết va chạm thì phản ứng hóa học chỉ có thể xảy ra khi có sự va chạm, sự tiếp xúc giữa các phân tử tương tác. Điều đó có nghĩa là, tốc độ phản ứng v tỉ lệ với tần số va chạm Z tức là số va chạm trong một đơn vị thể tích và trong một đơn vị thời gian: $v \sim Z$.

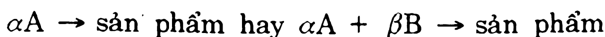
● Mặt khác, theo thuyết động học phân tử thì tần số va chạm càng lớn khi mật độ phân tử càng lớn.

Xét phản ứng sơ cấp: A + B → sản phẩm (ví dụ $I_2 + H_2 \rightarrow 2HI$)

Nếu [A], [B] là nồng độ của các chất phản ứng A và B thì

$$Z = \lambda[A][B]; \ \lambda \text{ là hệ số tỉ lệ.}$$

Một cách tương tự, đối với phản ứng:



$$\alpha A \rightarrow \text{sản phẩm hay } \alpha A + \beta B \rightarrow \text{sản phẩm}$$

theo thuyết động học phân tử ta cũng có:

$$Z = \lambda[A]^{\alpha} \text{ hay } Z = \lambda[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$

● Tuy nhiên, sự va chạm mới chỉ là điều kiện cần chứ chưa là điều kiện đủ. Không phải tất cả các va chạm đều dẫn đến phản ứng hóa học giữa các phân tử.

Theo thuyết va chạm thì chỉ những va chạm nào mà khi va chạm các phân tử có một năng lượng lớn hơn hay bằng một trị số tới hạn ε^* nào đó mới dẫn đến phản ứng hóa học. Các va chạm này, kí hiệu là Z^*, được gọi là **các va chạm có hiệu quả** và các phân tử thỏa mãn điều kiện trên gọi là **các phân tử hoạt động.**

● Gọi N^* là số phân tử có năng lượng $\varepsilon \geqslant \varepsilon^*$, N là số phân tử có năng lượng trung bình $\bar{\varepsilon}$

Theo định luật phân bố năng lượng Boltzmann (Bônxman) ta có:

$$\frac{Z^*}{Z} = \frac{N^*}{N} = e^{-(\varepsilon^* - \bar{\varepsilon})/kT} = e^{-\varepsilon_a/kT} = e^{-E_a/RT} \qquad \text{(a)}$$

ε_a là năng lượng tính cho từng phân tử

E_a là năng lượng tính cho một mol phân tử

$k = R/N_A$ là hằng số Boltzmann (R là hằng số khí, N_A là số Avogadro)

ε_a hay E_a được gọi là **năng lượng hoạt hóa**.

Như vậy **năng lượng hoạt hóa** $\varepsilon_a = \varepsilon^* - \bar{\varepsilon}$ **bằng hiệu năng lượng tối thiểu của phân tử hoạt động và năng lượng trung bình của các phân tử tương tác.**

Đối với một mol phân tử, năng lượng hoạt hóa được kí hiệu là E_a.

Từ (a) ta có: $Z^* = Z\,e^{-E_a/RT}$ $\quad (= \lambda\,[A]\,[B]\,e^{-E_a/RT})$

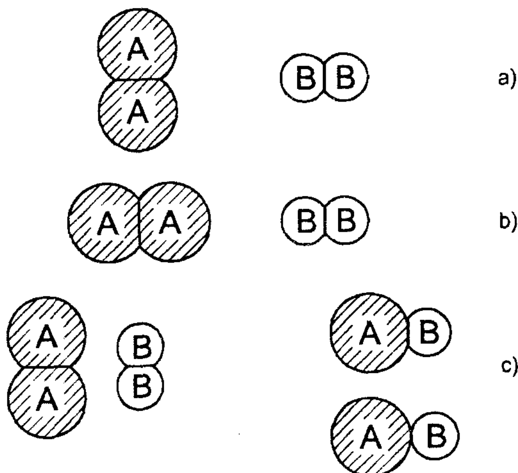
● Một cách chính xác hơn, người ta còn chú ý đến hiệu ứng định hướng không gian khi va chạm và đưa thêm số hạng chỉnh lí P, được gọi là **thừa số không gian** hay thừa số xác suất vào hệ thức trên.

Từ đó ta có:

$$Z^* = PZ\,e^{-E_a/RT} \quad (b)$$

(trong đó $P \leq 1$; đối với phản ứng $H_2 + I_1 \rightarrow 2HI$ thì P gần bằng 1).

Hình VIII.2 cho thấy chỉ các va chạm theo cách định hướng (c) mới dẫn đến phản ứng.



Hình VIII.2. Hiệu ứng định hướng không gian của các va chạm

- Vì chỉ các va chạm có hiệu quả Z^* tính theo (b) mới dẫn đến phản ứng hóa học nghĩa là dẫn đến sự giảm số phân tử tương tác hay sự tăng số phân tử sản phẩm nên với các đơn vị được chọn một cách thích hợp, ta có thể viết:

$$v = PZe^{-E_a/RT} = Pe^{-E_a/RT}\lambda\,[A]\,[B]$$

Tại một nhiệt độ T xác định các thừa số P, λ, $e^{-E_a/RT}$ đều là những hằng số. Vì vậy, ta có thể viết:

$$v = k\,[A]\,[B] \quad (VIII.1)$$

và

$$k = A\,.\,e^{-E_a/RT} \quad (VIII.2)$$

Hệ thức VIII.1 cho biết sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng v vào nồng độ của các chất phản ứng A và B trong một phản ứng sơ cấp: A + B → sản phẩm.

Đối với phản ứng: αA + βB → sản phẩm

thì $$v = k\,[A]^{\alpha}.[B]^{\beta}.$$

Hệ thức VIII.2 cho biết sự phụ thuộc của k, được gọi là **hằng số tốc độ**, hay sự phụ thuộc của tốc độ v vào nhiệt độ.

Hệ thức này đã được Arrhenius (Arêniut) tìm ra bằng con đường thực nghiệm. Ta sẽ xét kĩ hơn các hệ thức này trong các mục sau.

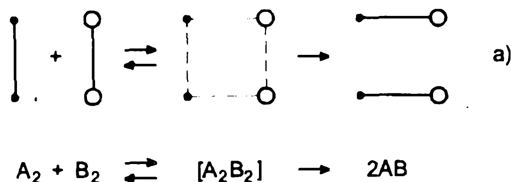
2.3. THUYẾT PHỨC CHẤT HOẠT ĐỘNG

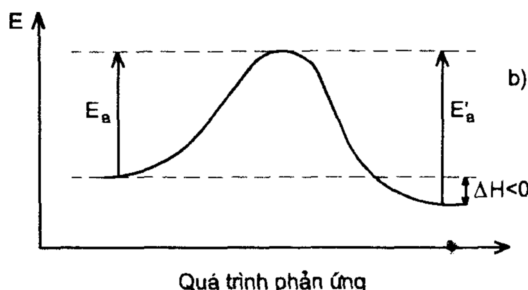
- Năng lượng hoạt hóa đã được nói đến trong thuyết va chạm. Tuy nhiên, ý nghĩa của năng lượng hoạt hóa còn chưa được xét đến. Theo thuyết phức chất hoạt động thì trước khi hình thành các phân tử sản phẩm, xuất hiện một trạng thái trung gian được gọi là **phức chất hoạt động**. Phức chất hoạt động không bền, phân hủy ngay thành các phân tử sản phẩm.

Hình VIII.3 là sơ đồ mô tả sự hình thành phức chất hoạt động $[A_2B_2]^*$ trong phản ứng: $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ (Thí dụ $I_2 + H_2 \rightarrow 2HI$)

- Ở trạng thái trung gian này, các liên kết A – A và B – B chưa bị phá vỡ hoàn toàn và các liên kết A – B cũng chưa hoàn toàn được thiết lập. Hình VIII.3b là sơ đồ mô tả sự biến thiên thế năng E trong quá trình phản ứng. Năng lượng hoạt hóa E_a chính là hiệu năng lượng của phức chất hoạt động và năng lượng trung bình của các phân tử phản ứng $A_2 + B_2$.

- Trong hình vẽ trên ta đã giả thiết, năng lượng trung bình của các phân tử $A_2 + B_2$ lớn hơn năng lượng trung bình của các phân tử AB. Phản ứng thuận $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ như vậy là phản ứng tỏa nhiệt: $\Delta H < 0$.





Hình VIII.3. Phức chất hoạt động và sự biến thiên thế năng trong quá trình phản ứng.

Từ hình vẽ ta cũng dễ dàng thấy rằng, trong trường hợp này năng lượng hoạt hóa E'_a của phản ứng nghịch $2AB \rightarrow A_2 + B_2$ lớn hơn năng lượng hoạt hoá E_a của phản ứng thuận.

- Xét về mặt năng lượng, sự hình thành phức chất hoạt động với các liên kết A – A, B – B chưa bị phá vỡ hoàn toàn đã tạo điều kiện thuận lợi cho sự tiến hành phản ứng.

Đối với phản ứng $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$, sự phá vỡ hoàn toàn các liên kết H – H và I – I đòi hỏi một năng lượng bằng 436 + 151 = 587kJ/mol, trong khi đó, năng lượng hoạt hoá của phản ứng chỉ bằng 167kJ/mol.

- Vì sự hình thành phức chất hoạt động đòi hỏi phải có một sự định hướng thuận lợi giữa các phân tử tương tác với nhau nên thuyết phức chất hoạt động cũng giúp ta giải thích hiệu ứng định hướng không gian của các va chạm có hiệu quả đã được đề cập đến trong thuyết va chạm.

● Đối với các phản ứng sơ cấp, thuyết va chạm đã đưa ra hệ thức:

$$v = k[A][B] \text{ với } k = Ae^{-E_a/RT}$$

Hệ thức này cho thấy tốc độ phản ứng phụ thuộc vào các yếu tố như nồng độ của các chất phản ứng, năng lượng hoạt hóa E_a và nhiệt độ T của hệ phản ứng.

Vì các phản ứng phức tạp là sự tổ hợp các phản ứng sơ cấp nên tốc độ của các phản ứng phức tạp cũng phụ thuộc vào các yếu tố đó.

● Hệ thức nói trên cho thấy có 3 khả năng làm tăng tốc độ phản ứng:

- Tăng nồng độ ban đầu của các chất phản ứng
- Tăng nhiệt độ phản ứng
- Giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng

Ta sẽ xét các khả năng này trong các mục tiếp theo.

3. NỒNG ĐỘ VÀ TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG

3.1. PHÂN TỬ SỐ

● Ta đã xét các phản ứng sơ cấp. Theo thuyết va chạm, các phản ứng xảy ra do sự va chạm của các phân tử tương tác.

Phản ứng $I_2 + H_2 \rightarrow 2HI$ xảy ra do sự va chạm của phân tử I_2 với phân tử H_2. Phản ứng $2NO + O_2$ xảy ra do sự va chạm đồng thời của 3 phân tử: NO, NO và O_2. Xét phản ứng $\alpha A + \beta B \rightarrow$ sản phẩm. Vì số va chạm có hiệu quả Z^* tỉ lệ với $[A]^\alpha[B]^\beta$ nên tốc độ phản ứng v cũng tỉ lệ với $[A]^\alpha[B]^\beta$

$$\mathbf{v = k[A]^\alpha[B]^\beta} \qquad \text{(VIII.3)}$$

trong đó **các số mũ α và β là các hệ số tỉ lượng, r = $\alpha + \beta$ gọi là phân tử số** của phản ứng.

Sở dĩ r được gọi là phân tử số vì đó là số phân tử cùng va chạm đồng thời với nhau tạo nên phản ứng.

Tùy theo giá trị của r, r = 1, 2, 3 ta có phản ứng một phân tử, phản ứng 2 phân tử, phản ứng 3 phân tử.

Ví dụ:

– Phản ứng một phân tử:



$$Br_2 \rightarrow 2Br \qquad v = k[Br_2]$$

– Phản ứng hai phân tử:



$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI \qquad v = k[H_2][I_2]$$

– Phản ứng ba phân tử:



$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO \qquad v = k[NO]^2[O_2]$$

Vì sự va chạm đồng thời 3 phân tử có xác suất rất nhỏ nên phản ứng ba phân tử rất hiếm. Đến nay người ta chưa thấy có phản ứng bốn phân tử.

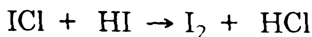
3.2. BẬC PHẢN ỨNG

● Phần lớn các phản ứng xảy ra theo nhiều giai đoạn.

Ví dụ phản ứng: $2ICl + H_2 \rightarrow 2HCl + I_2$ xảy ra theo 2 giai đoạn:



$$ICl + H_2 \rightarrow HI + HCl$$



$$ICl + HI \rightarrow I_2 + HCl$$

● Vì phản ứng $2ICl + H_2 \rightarrow 2HCl + I_2$ không phải là phản ứng sơ cấp mà là phản ứng tổng hợp của các phản ứng sơ cấp nên phản ứng này xảy ra không phải là do sự va chạm đồng thời của hai phân tử ICl và phân tử H_2.

Tuy nhiên, trừ một số trường hợp đặc biệt (nói ở dưới), trong trường hợp chung, đối với loại phản ứng này: $\alpha A + \beta B \rightarrow$ sản phẩm sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào nồng độ cũng có thể được viết dưới dạng:

$$v = k\ [A]^m[B]^n \qquad (VIII.4)$$

trong đó, các số mũ m và n không phải là các hệ số tỉ lượng (α, β) mà là những hằng số, xác định bằng thực nghiệm; m và n cũng thường là các số nguyên, m là bậc phản ứng riêng đối với A, n là bậc phản ứng riêng đối với B. **Tổng m + n = p được gọi là bậc của phản ứng**. Tùy theo giá trị của p, p = 0, 1, 2, 3 ta có phản ứng bậc 0, bậc 1, bậc 2, bậc 3.

Đối với các phản ứng sơ cấp, bậc phản ứng trùng với phân tử số.

● Bậc phản ứng cũng có thể là một phân số. Bậc phân số thường gặp trong các phản ứng xúc tác dị thể.

Như đã nói ở trên có trường hợp phức tạp, phương trình liên hệ giữa tốc độ phản ứng và nồng độ các chất phản ứng không có dạng đơn giản $v = k\ [A]^m[B]^n$. Khi đó, phản ứng được gọi là **phản ứng không bậc**.

Ví dụ, phản ứng $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$:

$$v = \frac{k_1[H_2]\,[Br_2]^{1/2}}{k_2 + \dfrac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

● Dưới đây là một số ví dụ về phản ứng bậc 0, bậc 1, bậc 2, bậc 3.

– Phản ứng bậc 0

$$v = k[A]^0 = k$$

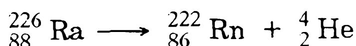
Ví dụ: Phản ứng phân hủy dị thể của NH_3($2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$) hay của khí N_2O ($2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$) trên xúc tác bạch kim đốt nóng.

Khi bề mặt bạch kim đã bão hòa khí phản ứng thì sự tăng nồng độ của pha khí sẽ không làm thay đổi nồng độ trên mặt xúc tác và kể từ đó, phản ứng xảy ra với tốc độ không phụ thuộc vào nồng độ của pha khí.

- **Phản ứng bậc 1**

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

Ví dụ: Phản ứng phân hủy phóng xạ

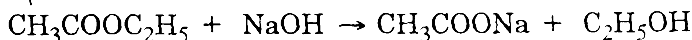


$${}^{226}_{88}Ra \longrightarrow {}^{222}_{86}Rn + {}^{4}_{2}He$$

- **Phản ứng bậc 2**

$$v = k[A]^2 \text{ hay } v = k[A][B]$$

Ví dụ: Phản ứng xà phòng hóa este.



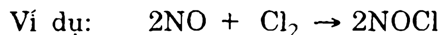
$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

Phản ứng bậc 3

$$v = k[A]^3 \text{ hay } v = k[A]^2[B]$$

hay $v = k[A][B][C]$

Ví dụ:



$$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$$

3.3. MỘT SỐ PHẢN ỨNG ĐẶC BIỆT

3.3.1. Phản ứng dị thể

Ta đã biết, phản ứng đồng thể diễn ra trong lòng thể tích của cùng một pha, khí hay lỏng; khác với phản ứng đồng thể, phản ứng dị thể là phản ứng chỉ xảy ra trên mặt phân chia hai pha.

Ví dụ: Phản ứng phân hủy NH_3 trên xúc tác Pt rắn.

Đó là phản ứng bậc không, $v = k[A]^0 = k$



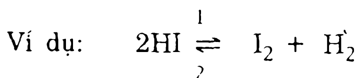
Phản ứng: $C(r) + O_2(k) \rightarrow CO_2(k)$

Vì nồng dộ của cacbon rắn được coi là không đổi nên đây là phản ứng bậc 1:

3.3.2. Phản ứng thuận nghịch $A \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} B$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

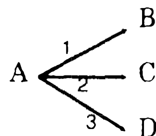
Ví dụ:



$$2HI \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} I_2 + H_2$$

$$v = -\frac{1}{2}\frac{d[HI]}{dt} = k_1[HI]^2 - k_2[I_2][H_2]$$

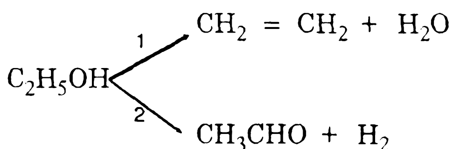
3.3.3. Phản ứng song song



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A] + k_3[A]$$

$$= k[A] \text{ với } k = k_1 + k_2 + k_3$$

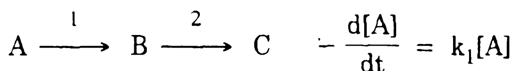
Ví dụ:



$$v = k[C_2H_5OH] \text{ với } k = k_1 + k_2$$

3.3.4. Phản ứng nối tiếp

Có nhiều loại phản ứng nối tiếp, ta xét phản ứng đơn giản nhất:

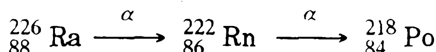


$$A \xrightarrow{1} B \xrightarrow{2} C \qquad -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

Ví dụ: phản ứng phân hủy phóng xạ



$$^{226}_{88}Ra \xrightarrow{\alpha} {}^{222}_{86}Rn \xrightarrow{\alpha} {}^{218}_{84}Po$$

4. PHƯƠNG TRÌNH ĐỘNG HỌC CỦA PHẢN ỨNG HÓA HỌC

● Phương trình động học của các phản ứng hóa học cũng như phương pháp xác định bậc phản ứng và hằng số tốc độ (được gọi là động hóa học hình thức) sẽ được xét kĩ trong giáo trình Hoá lí. Ở đây, một cách đại cương ta chỉ xét phương trình động học của phản ứng bậc 1.

4.1. ĐỊNH NGHĨA, KÍ HIỆU

● Phương trình liên hệ giữa nồng độ của các chất tham gia phản ứng và thời gian được gọi là **phương trình động học của các phản ứng**.

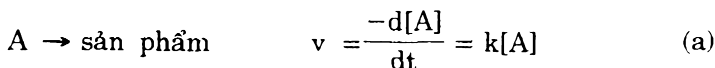
Kí hiệu: a là nồng độ đầu (khi $t = 0$) của A

x là nồng độ của A đã tiêu thụ (tính đến thời điểm t)

$a - x$ là nồng độ của A ở thời điểm t

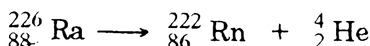
$t_{1/2}$ là thời điểm nửa phản ứng hay chu kì bán hủy tức là thời gian mà sau đó nồng độ của A còn bằng nửa nồng độ ban đầu: $x = a - x = \frac{a}{2}$.

4.2. PHẢN ỨNG BẬC 1



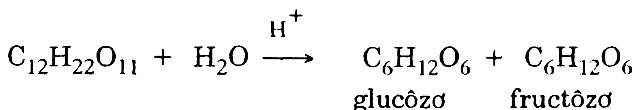
A → sản phẩm $\qquad v = \frac{-d[A]}{dt} = k[A]$ $\qquad$ (a)

a) **Ví dụ** – Phản ứng phân hủy phóng xạ



$${}^{226}_{88}Ra \longrightarrow {}^{222}_{86}Rn + {}^{4}_{2}He$$

– Phản ứng nghịch đảo đường



$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{H^+} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

glucôzơ $\qquad$ fructôzơ

b) **Phương trình động học**

– dạng vi phân:

Từ (a) ta có: $$-\frac{d(a-x)}{dt} = \boxed{\frac{dx}{dt} = k(a-x)} \qquad (b)$$

– dạng tích phân:

Từ (b) ta có: $$\frac{dx}{(a-x)} = kdt$$

lấy tích phân: $-\ln(a-x) = kt + \text{const}$

Khi t = 0 ta có: const = $-\ln a$

do đó: $$\ln(a-x) = -kt + \ln a \qquad (c)$$

Từ đó ta có: $$\boxed{[A] = (a-x) = ae^{-kt}} \qquad (d)$$

hay $$\boxed{x = a(1-e^{-kt})} \qquad (e)$$

Khi nồng độ còn bằng một nửa: $\frac{a}{a-x} = 2$

Từ (c) ta có

$$\ln\frac{a}{a-x} = \ln 2 = kt_{1/2} \longrightarrow \boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}} \qquad (f)$$

Đặc điểm: chu kì bán hủy $t_{1/2}$ không phụ thuộc vào nồng độ đầu a.

Từ (c) người ta còn suy ra:

$$kt = \ln\frac{a}{a-x}$$

hay $$\boxed{k = \frac{2,303}{t}\lg\frac{a}{a-x}} \qquad (g)$$

(chuyển đổi ra logarit thập phân)

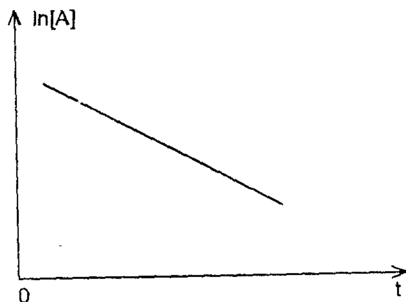
c) **Đồ thị**

Từ (c) ta có:

$\ln[A] = -kt + \ln a$

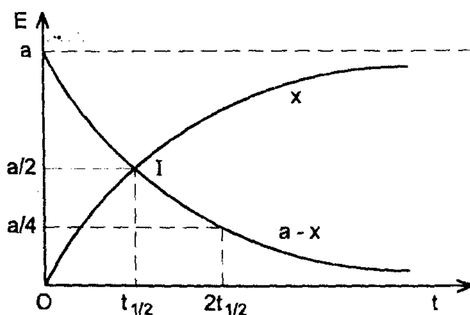
Đồ thị (hình VIII.4) biểu diễn sự phụ thuộc của ln[A] vào thời gian t là một đường thẳng.

Đó là đặc điểm thứ hai của phản ứng bậc 1.



Hình VIII.4. Đường biểu diễn ln[A] = f(t)

Hình VIII.5 là đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của [A] (= a−x) và của x vào thời gian t.



Hình VIII.5. Phản ứng bậc 1

Theo (d): $[A] = (a-x) = ae^{-kt}$

(e): $x = a(1 - e^{-kt})$

Khi $t = t_{1/2}$ thì $a - x = \frac{a}{2}$ và do đó x cũng bằng $\frac{a}{2}$. Như vậy hai đường biểu diễn cắt nhau tại $I(t_{1/2}, \frac{a}{2})$ và đối xứng với nhau đối với đường thẳng nằm ngang đi qua I.

d) **Đặc điểm của phản ứng bậc 1**

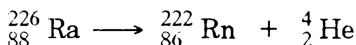
Ta đã nói đến 2 đặc điểm của phản ứng bậc 1:

- $t_{1/2}$ không phụ thuộc vào nồng độ đầu a.

- đường biểu diễn ln[A] = f(t) là một đường thẳng

Từ các đặc điểm này người ta biết đó là phản ứng bậc 1. Hằng số tốc độ k được xác định từ công thức (g) hay từ độ dốc của đường biểu diễn ln[A] = f(t) trên hình VIII.4. (Bậc phản ứng cũng như hằng số tốc độ của các phản ứng khác, không phải là phản ứng bậc 1 cũng được xác định một cách tương tự).

Ứng dụng 1. Xét phản ứng phóng xạ:



$$^{226}_{88}Ra \longrightarrow ^{222}_{86}Rn + ^{4}_{2}He$$

Đó là phản ứng bậc 1: $v = \dfrac{-dm}{dt} = km$

(m là khối lượng của mẫu chất ở thời điểm t)

Đối với Ra, k = $1{,}38.10^{-11}s^{-1}$. Tính chu kì bản hủy $t_{1/2}$.

- $t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{k} = \dfrac{0{,}693}{1{,}38 \,.\, 10^{-11}} = 5{,}02.10^{10}s \rightarrow$ **$t_{1/2}$ = 1590 năm**

Ứng dụng 2. Phản ứng phân hủy N_2O_5 trong CCl_4 là phản ứng bậc 1. Biết rằng a = 3.10^{-2} mol/l và sau 4500 giây nồng độ còn là $2{,}7.10^{-2}$ mol/l.

Tính: a) Hằng số tốc độ k

b) Chu kỳ bán hủy $t_{1/2}$

c) Nếu tăng nồng độ đầu lên gấp ba thì $t_{1/2}$ bằng bao nhiêu?

- a) Phản ứng bậc 1: $v = k[N_2O_5]$

Gọi x là nồng độ đã phân hủy. Áp dụng công thức (g) ta có:

$$k = \frac{2{,}303}{t}\lg\frac{a}{a-x} = \frac{2{,}303}{4500}\lg\frac{3}{2{,}7} = 2{,}33.10^{-5}s^{-1}$$

$$k = 2{,}33.10^{-5}s^{-1}$$

b) $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0{,}693}{2{,}33.10^{-5}} = 29740$ s

c) $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$, đối với phản ứng bậc 1, chu kì bán hủy không phụ thuộc vào nồng độ đầu nên nếu tăng a lên gấp ba thì $t_{1/2}$ vẫn **không đổi**.

5. SỰ PHỤ THUỘC CỦA TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG VÀO NHIỆT ĐỘ

● Ta đã biết, đối với phản ứng: $\alpha A + \beta G \rightarrow$ sản phẩm thì với phản ứng sơ cấp:

$$v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$

với phản ứng phức tạp: $v = k[A]^m[B]^n$

k được gọi là hằng số tốc độ, k càng lớn thì tốc độ phản ứng v càng lớn. Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào nhiệt độ rút lại là sự phụ thuộc của hằng số k vào nhiệt độ.

● Sự phụ thuộc của k vào nhiệt độ tuân theo **phương trình Arrhenius:**

$$\boxed{\frac{d\ln k}{dt} = \frac{E_a}{RT^2}} \qquad \text{(VIII.5)}$$

Trong đó k là hằng số tốc độ

T là nhiệt độ (tuyệt đối) của phản ứng

R là hằng số khí (= 8,314 J/mol K)

E_a là năng lượng hoạt hóa.

● Từ VIII.5, tách biến và lấy tích phân ta có:

$$\ln k = \int \frac{E_a}{RT^2}\, dt \qquad \text{(a)}$$

hay $$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + C$$

Đặt hằng số tích phân C bằng lnA

$$\ln k - \ln A = \ln\frac{k}{A} = -\frac{E_a}{RT} \quad \text{(b)}$$

hay: $$\boxed{k = A e^{-E_a/RT}} \quad \text{(c)}$$

Hệ thức này đã được nói đến trong thuyết va chạm.

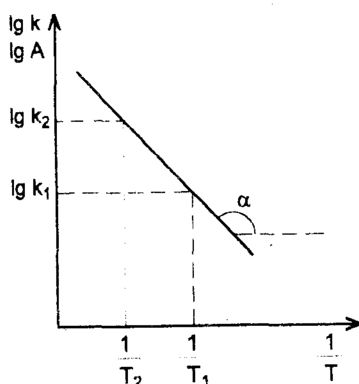
- Chuyển đổi (b) ra logarit thập phân:

$$\lg k = \lg A - \frac{E_a}{2{,}303R} \cdot \frac{1}{T} \quad \text{(d)}$$

Nếu vẽ đường biểu diễn $\lg k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ ta được một đường thẳng với độ dốc

$$\mathrm{tg}\alpha = \frac{-E_a}{2{,}303R} \quad \text{(e)}$$

Đó là **phương pháp xác định năng lượng hoạt hóa E_a** bằng đồ thị (hình VIII.6).



Hình VIII.6. Đồ thị $\lg k = f\left(\frac{1}{T}\right)$

● Nếu gọi k_1, k_2 là hằng số tốc độ tại các nhiệt độ tương ứng T_1, T_2 thì từ (a) ta có:

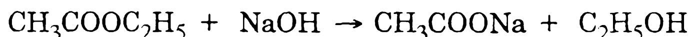
$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{-E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

hay

$$\boxed{\lg\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,303R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1T_2}\right)}$$

Với **phương trình Arrhenius dưới dạng tích phân** VIII.6 ta có thể xác định được một biến số bất kì nếu biết 4 trong 5 biến số: k_1, k_2, T_1, T_2, E_a.

Ứng dụng 1. Xét phản ứng



$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

Biết rằng: ở T = 283 K, k = 2,5 l/mol phút

ở T = 293 K, k = 5,5 l/mol phút

Tính năng lượng hoạt hóa E_a.

● Áp dụng hệ thức VIII.6:

$$\lg\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,303R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1T_2}\right) \longrightarrow E_a = 2,303R\left(\frac{T_1T_2}{T_2 - T_1}\right)\lg\frac{k_2}{k_1}$$

$$E_a = 2,303.8,31.\frac{283\,.\,293}{293 - 283}\lg\frac{5,5}{2,5} = 54340 \text{ J/mol}$$

$\mathbf{E_a = 54,340}$ **kJ/mol**

Ứng dụng 2. Một phản ứng, năng lượng hoạt hóa E_a = 40 kJ/mol được thực hiện ở nhiệt độ t_1 = 27°C. Hỏi phải tăng thêm nhiệt độ lên bao nhiêu độ để tốc độ tăng gấp đôi ?

● $\lg\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,303R}\,\frac{\Delta T}{T_1T_2}$; $k_2 = 2k_1$, T_1 = 300 K, một cách gần đúng coi $T_1T_2 = T_1^2$. Từ đó ta có:

$$\Delta T = \frac{2,303\, R\, T_1^2}{E_a} \lg\frac{k_2}{k_1} = \frac{2,303 \,.\, 8,31 \,.\, 9 \,.\, 10^4 \lg 2}{4 \,.\, 10^4} = 13\text{ K}$$

$\Delta T = 13$ K hay $t_2 = 27 + 13 = 40^\circ C$

Thực tế ta thấy ΔT nhỏ nên có thể chấp nhận $T_1T_2 = T_1^2$.

6. XÚC TÁC

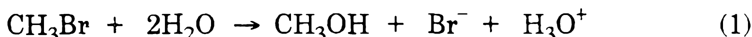
6.1. XÚC TÁC, ĐẶC ĐIỂM CỦA XÚC TÁC

6.1.1. Xúc tác

Xúc tác là chất cho thêm vào một phản ứng hóa học xác định, có tác dụng làm tăng tốc độ phản ứng. Lượng chất xúc tác không đổi sau phản ứng.

- Chất xúc tác có tác dụng hướng phản ứng theo một cơ chế khác có năng lượng hoạt hóa nhỏ hơn năng lượng hoạt hóa khi không có xúc tác, do đó làm tăng tốc độ phản ứng.

- Xét phản ứng thủy phân metylbromua:



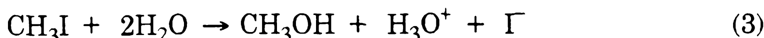
$$CH_3Br + 2H_2O \rightarrow CH_3OH + Br^- + H_3O^+ \qquad (1)$$

Khi không có mặt xúc tác, phản ứng này đòi hỏi một năng lượng hoạt hóa E_a cao và do đó phản ứng xảy ra với tốc độ nhỏ.

Khi có xúc tác là ion I^- ta có các phản ứng:



$$CH_3Br + I^- \rightarrow CH_3I + Br^- \qquad (2)$$



$$CH_3I + 2H_2O \rightarrow CH_3OH + H_3O^+ + I^- \qquad (3)$$



$$CH_3Br + 2H_2O \rightarrow CH_3OH + Br^- + H_3O^+$$

Ta thấy xúc tác I^- không có mặt trong phản ứng tổng hợp. Hai phản ứng (2) và (3) có năng lượng hoạt hóa nhỏ và do đó phản ứng xảy ra với tốc độ lớn hơn.

- Một cách đại cương, với phản ứng



$$A + B \rightleftharpoons AB; \qquad E_a$$

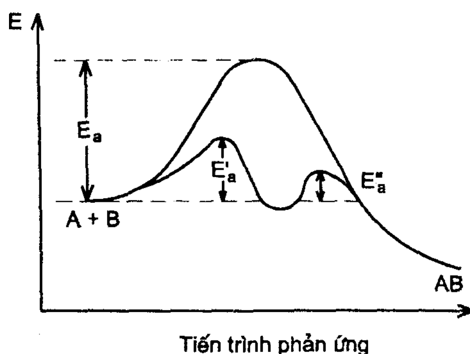
Khi có mặt chất xúc tác X, cơ chế của phản ứng có thể được diễn tả bằng sơ đồ sau:


$A + X \rightleftharpoons AX; \quad E'_a$


$AX + B \rightleftharpoons AB + X; \quad E''_a$


$A + B \rightleftharpoons AB.$

Trong đó, các phản ứng trung gian có năng lượng hoạt hóa E'_a, E''_a nhỏ.



Hình VIII.7. Ảnh hưởng của xúc tác đến năng lượng hoạt hóa

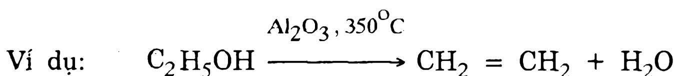
6.1.2. Đặc điểm của xúc tác

a) Xúc tác không làm thay đổi chiều diễn biến của phản ứng mà chỉ làm tăng tốc độ của phản ứng mà nhiệt động học cho phép ($\Delta G < 0$).

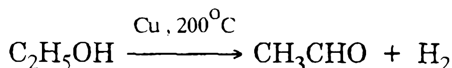
b) Đối với phản ứng thuận nghịch, xúc tác làm tăng đồng thời tốc độ của hai quá trình thuận và nghịch và do đó không làm thay đổi trạng thái cân bằng của phản ứng.

c) Xúc tác có tính chọn lọc: ở những điều kiện nhất định, một chất xúc tác thường chỉ làm tăng tốc độ cho một số phản ứng riêng biệt.

Đối với một phản ứng song song người ta có thể chọn một chất xúc tác riêng thích hợp để làm tăng tốc độ của một trong các phản ứng song song:



Ví dụ: $$C_2H_5OH \xrightarrow{Al_2O_3,\ 350^oC} CH_2 = CH_2 + H_2O$$



$$C_2H_5OH \xrightarrow{Cu,\ 200^oC} CH_3CHO + H_2$$

6.2. PHẢN ỨNG XÚC TÁC ĐỒNG THỂ

6.2.1. Định nghĩa

Phản ứng xúc tác đồng thể là phản ứng mà chất xúc tác và các chất phản ứng tạo thành một pha duy nhất lỏng hay khí.



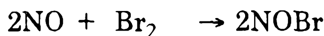
Ví dụ: – Pha khí $$2SO_2 + O_3 \xrightarrow{NO} 2SO_3$$



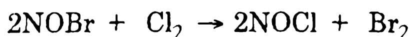
– Pha lỏng: $$ROH + R'OH \xrightarrow{H_3O^+} ROR' + H_2O$$

6.2.2. Cơ chế một số phản ứng xúc tác đồng thể

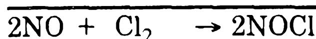
– Pha khí: phản ứng tạo thành NOCl (nitrosylclorua) với xúc tác là hơi brom:



$$2NO + Br_2 \rightarrow 2NOBr$$



$$2NOBr + Cl_2 \rightarrow 2NOCl + Br_2$$

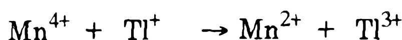


$$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$$

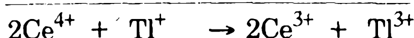
– Pha lỏng: phản ứng oxi hóa Tl^+ bằng Ce^{4+} với xúc tác là Mn^{2+}



$$2Ce^{4-} + Mn^{2+} \rightarrow 2Ce^{3+} + Mn^{4+}$$



$$Mn^{4+} + Tl^+ \rightarrow Mn^{2+} + Tl^{3+}$$

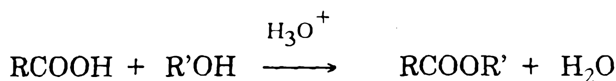


$$2Ce^{4+} + Tl^+ \rightarrow 2Ce^{3+} + Tl^{3+}$$

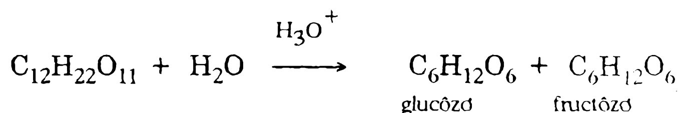
6.2.3. Phản ứng xúc tác axit, bazơ

Phản ứng thường gặp trong dung dịch là phản ứng xúc tác axit, bazơ.

H_3O^+ cũng như ion OH^- giữ vai trò xúc tác trong các phản ứng este hóa, phản ứng nghịch đảo đường.



$$RCOOH + R'OH \xrightarrow{H_3O^+} RCOOR' + H_2O$$

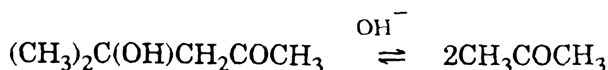


$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{H_3O^+} \underset{\text{glucôzơ}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{fructôzơ}}{C_6H_{12}O_6}$$

6.2.4. Nồng độ xúc tác và tốc độ phản ứng

- Vì chất xúc tác (đồng thể) cũng tham gia vào các phản ứng phụ nên nồng độ xúc tác cũng có ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng, đặc biệt là phản ứng nghịch đảo đường, từ việc xác định tốc độ phản ứng người ta có thể biết được pH của dung dịch.

Đối với phản ứng phân hủy rượu điaxeton (xúc tác bazơ)



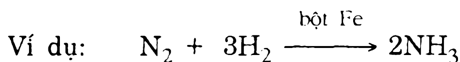
$$(CH_3)_2C(OH)CH_2COCH_3 \overset{OH^-}{\rightleftharpoons} 2CH_3COCH_3$$

người ta cũng thấy có sự tỉ lệ giữa nồng độ ion OH^- và hằng số tốc độ phản ứng.

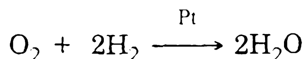
6.3. PHẢN ỨNG XÚC TÁC DỊ THỂ

6.3.1. Định nghĩa

Phản ứng xúc tác dị thể là phản ứng mà chất xúc tác và chất phản ứng tạo thành hai pha khác nhau. Thông thường, chất xúc tác ở trạng thái rắn còn hỗn hợp các chất phản ứng ở trạng thái khí hoặc lỏng.



Ví dụ: $N_2 + 3H_2 \xrightarrow{\text{bột Fe}} 2NH_3$



$O_2 + 2H_2 \xrightarrow{Pt} 2H_2O$

6.3.2. Cơ chế phản ứng

● Theo **thuyết trung tâm hoạt động** thì bề mặt chất rắn là không đồng nhất. Các phản ứng chỉ xảy ra tại những vị trí đặc biệt gọi là trung tâm hoạt động. Đó là những vị trí đặc biệt thường là những vị trí có khiếm khuyết về mặt cấu trúc của chất rắn xúc tác (những đỉnh, những góc, những cạnh). Tại những vị trí này, các nguyên tử có độ chưa bão hòa lớn (còn hóa trị tự do), do đó có khả năng hấp phụ hóa học và làm hoạt hóa các chất phản ứng. Chẳng hạn, trên bề mặt một số kim loại xúc tác như Pt, Pd, Ni,... hiđro dễ phân li thành các nguyên tử ($H_2 \rightarrow H^{\cdot} + H^{\cdot}$) và do đó có hoạt tính cao (ví dụ, phản ứng $C_2H_4 + H_2 \xrightarrow{Ni} C_2H_6$). Do khả năng hấp phụ của chất xúc tác nên các chất phản ứng cũng được tập trung với nồng độ cao và do đó làm tăng tần số va chạm giữa các phân tử.

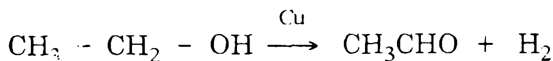
● Sau một thời gian sử dụng, xúc tác thường mất tính hoạt hóa, có thể do sự biến tính về cấu trúc của các trung tâm hoạt động khi bị phủ một lớp kết tủa, cách li xúc tác với các chất phản ứng.

● Nhiều chất như S, H_2S, HCN,... với một liều lượng nhỏ cũng có thể làm mất hoạt tính của xúc tác. Các chất này được gọi là các **chất độc xúc tác**, dễ bị hấp phụ tại các trung tâm hoạt động, làm biến tính các trung tâm đó và làm vô hiệu hóa tác dụng xúc tác của chất xúc tác. Ví dụ, CO, As_2O_3 là chất độc xúc tác đối với Pt, thiofen là chất độc xúc tác đối với Ni.

6.3.3. Đặc tính, ứng dụng

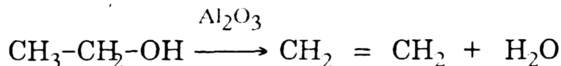
● Cùng với những chất phản ứng như nhau nhưng với chất xúc tác khác nhau ta có thể thu được các sản phẩm khác nhau.

Đối với rượu etylic chẳng hạn, với xúc tác là Cu, rượu phân hủy thành anđehit axetic và hiđro:



$$CH_3 - CH_2 - OH \xrightarrow{Cu} CH_3CHO + H_2$$

với xúc tác là Al_2O_3 ta thu được etylen và nước:



$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow{Al_2O_3} CH_2 = CH_2 + H_2O$$

Dưới đây là một số phản ứng xúc tác dị thể thường nói đến trong công nghệ

Oxi hóa SO_2	xúc tác V_2O_5
Tổng hợp metanol	Cr_2O_3 và ZnO
Oxi hóa CO	ZnO

Đêhidro hóa rượu isopropylic thành axêton: ZnO

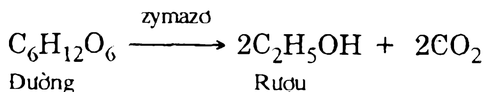
Tổng hợp NH_3:	Fe(bột) + Al_2O_3 + ít kiềm.

6.4. PHẢN ỨNG XÚC TÁC MEN

6.4.1. Men

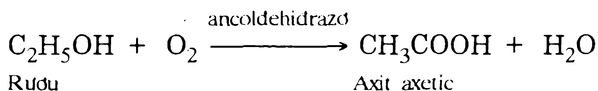
Men hay enzym là những protein, cấu tạo bởi các axit amin, có cấu trúc phức tạp, được tiết ra từ cơ thể sinh vật, có tác dụng xúc tác cho hầu hết các phản ứng xảy ra trong các hệ sinh vật (trong cơ thể người có khoảng 3 vạn loại men). Xúc tác men chẳng những giữ một vai trò vô cùng quan trọng trong việc duy trì sự sống của các hệ sinh vật mà còn được sử dụng rộng rãi trong công nghệ hóa học, đặc biệt trong công nghệ thực phẩm.

Các ví dụ: Phản ứng lên men rượu



$$\underset{\text{Đường}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow{\text{zymazơ}} \underset{\text{Rượu}}{2C_2H_5OH} + 2CO_2$$

Phản ứng lên men dấm



$$C_2H_5OH + O_2 \xrightarrow{\text{ancoldehidrazơ}} CH_3COOH + H_2O$$

Rượu — Axit axetic

6.4.2. Cơ chế

Theo thuyết Michaelis (Misaelit), phản ứng xúc tác men xảy ra theo cơ chế sau:



$$E + S \rightleftharpoons ES \qquad (1)$$



$$ES \rightarrow \text{sản phẩm} \qquad (2)$$

trong đó: E = enzym; S = đối chất (substrat, chất phản ứng)

ES = phức tạo bởi enzym và đối chất

● Men có phân tử khối lớn (~ 15000), thường tạo thành hệ dung dịch keo, được xếp vào loại xúc tác vi dị thể.

Cũng như trường hợp xúc tác dị thể, người ta có thể nghĩ rằng các enzym cũng có những trung tâm hoạt động trên bề mặt. Các trung tâm này chỉ nhận những đối chất riêng biệt, vì vậy, xúc tác men có tính chọn lọc rất cao. Tính chọn lọc cao của xúc tác men thường được ví như "khóa và chìa khóa", mỗi một chìa khóa (enzym) thích hợp với một khóa (phản ứng).

BÀI TẬP

1. Xét phản ứng $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$ xảy ra ở pha khí. Trong một bình kín, áp suất ban đầu bằng 0,5 atm.

a) Hỏi áp suất khi phản ứng chấm dứt.

b) Hãy cho biết hệ thức liên hệ giữa áp suất riêng phần p của C_2H_6 và tổng áp suất P ở một thời điểm t.

2. Phản ứng phân hủy H_2O_2 là phản ứng bậc 1.

Ở 40°C tốc độ ban đầu là $1{,}15.10^{-5}$ mol/l.s và nồng độ đầu C_o = 0,150 mol/l.

a) Hãy tính hằng số tốc độ k

b) Hãy tính thời gian cần thiết để 25% H_2O_2 phân hủy và cho biết tốc độ phản ứng khi đó.

3. Một phản ứng, khi tăng nhiệt độ từ 298 lên 309 K thì hằng số tốc độ tăng gấp 2. Hãy tính năng lượng hoạt hóa E_a.

4. Khi tăng nhiệt độ từ $t_1 = 25^oC$ lên 50^oC hằng số tốc độ của phản ứng phân hủy N_2O_5 (= $2NO_2 + 1/2\ O_2$) tăng từ $k_1 = 3{,}5.10^{-5}/s$ lên $1{,}5.10^{-3}/s$. Hãy tính năng lượng hoạt hóa E_a.

5. Phản ứng thủy phân của CH_3Cl trong nước là phản ứng bậc 1. Biết rằng nồng độ đầu $C_o = 2.10^{-3}$ mol/l và sau 7200 giây, nồng độ còn lại là $1{,}8.10^{-3}$ mol/l.

Hãy tính: a) Hằng số tốc độ k

b) Chu kì bán hủy $t_{1/2}$

c) Nếu tăng nồng độ đầu lên gấp hai thì chu kì bán hủy bằng bao nhiêu ?

ĐÁP SỐ

1. a) 1 atm

b) $p = 2p_o - P = 1atm - P$

2. a) $7{,}7.10^{-5}\ s^{-1}$

b) $8{,}66.10^{-6}$ mol/l.s , t= 3736 s

3. 52,893 kJ

4. 120 kJ

5. $k = 1{,}46\ .\ 10^{-5}\ s^{-1}$

$t_{1/2} = 47465\ s$

$t_{1/2}$ không đổi.

IX. PHẢN ỨNG OXI HÓA - KHỬ VÀ ĐẠI CƯƠNG VỀ ĐIỆN HÓA HỌC

• Phản ứng oxi hóa – khử là phản ứng hóa học trong đó có sự chuyển điện tử (e^-) giữa các chất tham gia phản ứng.

• Điện hóa học nghiên cứu về quan hệ giữa năng lượng điện và các phản ứng hóa học.

• Trong các pin điện (pin ganvani) năng lượng xuất hiện trong các phản ứng oxi hóa – khử được chuyển thành năng lượng điện.

Ngược lại, trong quá trình điện phân, năng lượng điện được sử dụng để cưỡng chế một phản ứng oxi hóa – khử không tự phát xảy ra trong bình điện phân.

1. PHẢN ỨNG OXI HÓA - KHỬ

1.1. SỐ OXI HÓA

• Trong các phân tử nếu người ta thừa nhận là tất cả các liên kết đều là các liên kết ion nghĩa là có sự chuyển điện tử từ nguyên tử có độ âm điện nhỏ sang nguyên tử có độ âm điện lớn hơn thì **số điện tích hình thức của các ion được gọi là số oxi hóa.** (viết tắt là s.o.h).

• Số oxi hóa được biểu thị bằng một số đại số (sử dụng chữ số A-rập hay chữ số La-mã). Nếu ion mang điện tích hình thức dương (thí dụ Ca^{2+} thì số oxi hóa có dấu dương (+2 hay +II), nếu ion mang điện tích hình thức âm (thí dụ O^{-1} trong H_2O_2) thì số oxi hóa có dấu âm (−1 hay −I). Ví dụ $\overset{+1}{H}\overset{-1}{Cl}$ hay $\overset{+1}{H}\overset{-1}{Cl}$ (nhớ rằng liên kết trong phân tử H–O–O–H hay trong phân tử khí HCl không phải là

liên kết ion, vì vậy số điện tích của các nguyên tử trong các phân tử này chỉ là các số điện tích hình thức).

• Số oxi hóa của các nguyên tố được xác định theo các quy tắc sau đây:

a) Số oxi hóa của các nguyên tố trong các đơn chất thì bằng 0. Ví dụ: s.o.h của O, H, Cu trong O_2, H_2, Cu (kim loại tự do) bằng 0.

b) Nếu nguyên tố ở dạng ion đơn giản thì số oxi hóa bằng số điện tích của ion đó. Ví dụ: Cl^-: số oxi hóa = −1.

c) Tổng đại số các số oxi hóa trong một phân tử trung hòa thì bằng 0, trong một ion nhiều nguyên tử thì bằng số điện tích của ion đó.

Ví dụ: HNO_3: s.o.h = +1 + 5 + (−2 × 3) = 0

NO_3^- : s.o.h = +5 + (−2 × 3) = −1

d) Trong các hợp chất, các kim loại kiềm đều có s.o.h bằng +1, các kim loại thổ kiềm đều có s.o.h bằng +2.

e) Trong trường hợp chung, hiđro có s.o.h bằng +1, riêng trong các muối hiđrua kim loại, hiđro có s.o.h bằng −1, ví dụ $Na\overset{-1}{H}$.

f) Trong trường hợp chung, oxi có s.o.h bằng −2 trừ trường hợp peoxit (có nhóm −O−O−), tại đó oxi có s.o.h bằng −1 và một số trường hợp ngoại lệ khác, oxi có thể có các số oxi hóa khác −2.

Ví dụ: Trong H_2O_2, oxi có s.o.h = −1; trong OF_2 oxi có s.o.h = +2; trong KO_2, KO_3 oxi lần lượt có s.o.h bằng $-\frac{1}{2}$ và $-\frac{1}{3}$.

• Áp dụng các quy tắc nói trên, ta có thể xác định số oxi hóa của một nguyên tố bất kì trong một hợp chất. Ví dụ, xác định số oxi hóa x của Mn trong $KMnO_4$:

$$1 + x + 4(-2) = 0 \rightarrow x = 8 - 1 = +7.$$

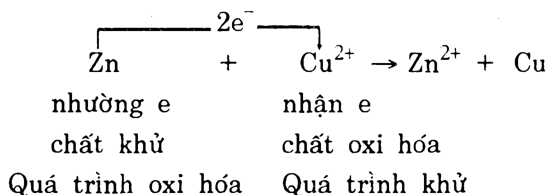
• Như đã nói ở trên, số oxi hóa là một khái niệm quy ước thường không cho biết số điện tích thực hay hóa trị của các nguyên

tố. Chẳng hạn, trong các hợp chất: CH_4, CH_3OH, CH_2O, HCOOH và CO_2, cacbon đều có hóa trị bốn trong khi đó, số oxi hóa của cacbon theo thứ tự bằng −4, −2, 0, +2, +4.

• Khái niệm số oxi hóa được sử dụng trong việc thành lập các phương trình phản ứng oxi hóa–khử, trong đó có sự biến đổi số oxi hóa của các nguyên tố, dựa trên nguyên lí bảo toàn điện tích bảo toàn số điện tử và bảo toàn số nguyên tử.

1.2. PHẢN ỨNG OXI HÓA - KHỬ

• Một cách cụ thể, ta xét phản ứng giữa Zn và Cu^{2+} trong dung dịch nước:



Trong phản ứng này có sự chuyển e từ Zn sang Cu^{2+}

Quá trình oxi hóa: quá trình nhường e ($Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$)

Quá trình khử: quá trình nhận e ($Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$)

Chất oxi hóa (chất bị khử): chất nhận e, s.o.h giảm (Cu^{2+})

Chất khử (chất bị oxi hóa): chất nhường e, s.o.h tăng (Zn)

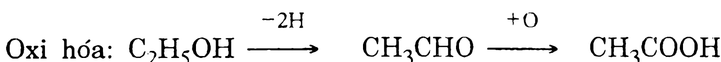
Hai quá trình này luôn luôn xảy ra đồng thời trong cùng một phản ứng nên phản ứng loại này được gọi là **phản ứng oxi hóa-khử**.

• Trong hóa hữu cơ hay trong hóa sinh có khi người ta còn thường sử dụng định nghĩa hẹp ban đầu:

Oxi hóa: cộng oxi hay khử hiđro.

Khử: khử oxi hay cộng hiđro.

Ví dụ:

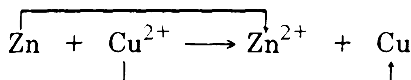


Oxi hóa: $C_2H_5OH \xrightarrow{-2H} CH_3CHO \xrightarrow{+O} CH_3COOH$

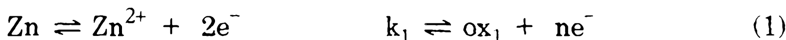

Khử: $CH_3COOH \xrightarrow{-O} CH_3CHO \xrightarrow{+2H} C_2H_5OH$

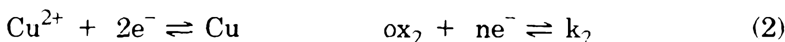
1.3. CẶP OXI HÓA - KHỬ (OX/K)

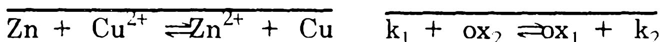
• Phản ứng oxi hóa - khử nói trên


$Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu$

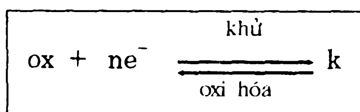
có thể viết thành hai nửa phản ứng:


$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$ $\qquad k_1 \rightleftharpoons ox_1 + ne^-$ (1)

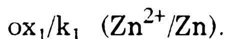

$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$ $\qquad ox_2 + ne^- \rightleftharpoons k_2$ (2)


$Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu$ $\qquad k_1 + ox_2 \rightleftharpoons ox_1 + k_2$

Theo định nghĩa, người ta viết:


$$ox + ne^- \underset{\text{oxi hóa}}{\overset{\text{khử}}{\rightleftharpoons}} k$$

Trong nửa phản ứng (1), Zn nhường e, giữ vai trò của tác nhân khử (k_1) ; Zn^{2+} có khả năng nhận e (trong phản ứng nghịch) giữ vai trò của tác nhân oxi hóa (ox_1). Ta có cặp oxi hóa - khử:


ox_1/k_1 (Zn^{2+}/Zn).

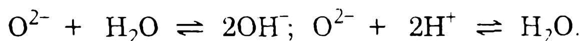
Một cách tương tự, trong nửa phản ứng (2) ta có cặp oxi hóa-khử: ox_2/k_2 (Cu^{2+}/Cu).

• Như vậy, trong một phản ứng oxi hóa - khử có sự trao đổi e giữa tác nhân khử k_1 (Zn) của một cặp oxi hóa khử và tác nhân oxi hóa ox_2 (Cu^{2+}) của một cặp oxi hóa-khử khác. (Tương tự như phản ứng axit-bazơ và cặp axit-bazơ trong thuyết axit bazơ Bronsted).

1.4. PHƯƠNG TRÌNH PHẢN ỨNG OXI HÓA-KHỬ

• Khi thành lập phản ứng oxi hóa-khử ta phải chú ý đến nguyên lí bảo toàn điện tích, bảo toàn điện tử và bảo toàn nguyên tử.

• Nếu phản ứng xảy ra trong dung dịch nước thì thường có sự tham gia phản ứng của H_2O hay phản ứng tạo thành H_2O:



$$O^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2OH^-; \; O^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2O.$$

• Nếu phản ứng xảy ra trong môi trường axit ta cần thêm ion H_3O^+ (để đơn giản, ở đây ta viết ion H^+) về phía thiếu điện tích +.

Nếu phản ứng xảy ra trong môi trường kiềm ta cần thêm ion OH^- về phía thiếu điện tích –.

• Ví dụ: Viết phương trình phản ứng oxi hóa-khử giữa axit clohiđric và sắt:



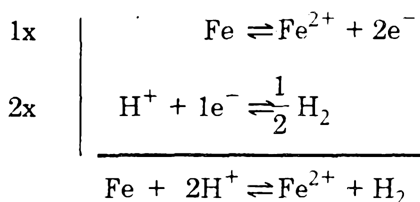
a) Viết phản ứng sơ cấp oxi hóa: $Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$



và phản ứng sơ cấp khử: $H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2$

(chú ý cân bằng điện tích hai vế)

b) Kết hợp hai phản ứng sơ cấp với sự chú ý đến định luật bảo toàn điện tử (nhân các phương trình sơ cấp với các hệ số thích hợp sao cho số điện tử được bảo toàn).



$$1x \;|\; Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$$
$$2x \;|\; H^+ + 1e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2$$
$$Fe + 2H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + H_2$$

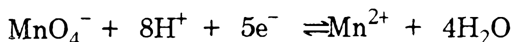
c) Viết phản ứng tổng hợp (chú ý nguyên lí bảo toàn nguyên tử)



$$Fe + 2HCl \rightleftharpoons FeCl_2 + H_2$$

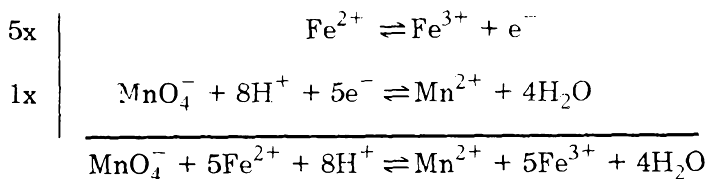
Ứng dụng 1. Viết phương trình phản ứng oxi hóa Fe SO_4 thành $Fe_2(SO_4)_3$ bằng $KMnO_4$ trong môi trường axit sunfuric.

• a) Các phản ứng sơ cấp: $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 1e^-$



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

b) Kết hợp hai phản ứng sơ cấp:

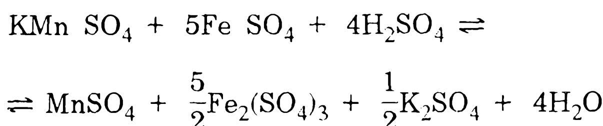


5x | $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$

1x | $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$

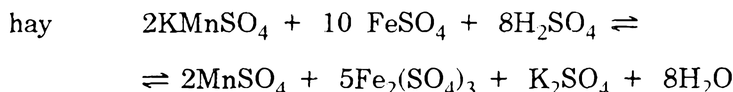
$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

c) Phản ứng tổng hợp:



$$KMn\ SO_4 + 5Fe\ SO_4 + 4H_2SO_4 \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons MnSO_4 + \frac{5}{2}Fe_2(SO_4)_3 + \frac{1}{2}K_2SO_4 + 4H_2O$$

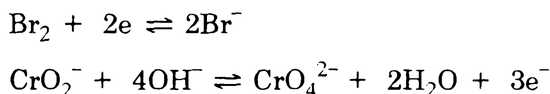


hay $2KMnSO_4 + 10\ FeSO_4 + 8H_2SO_4 \rightleftharpoons$

$$\rightleftharpoons 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Ứng dụng 2. Viết phương trình phản ứng oxi hóa $NaCrO_2$ bằng brom trong dung dịch NaOH.

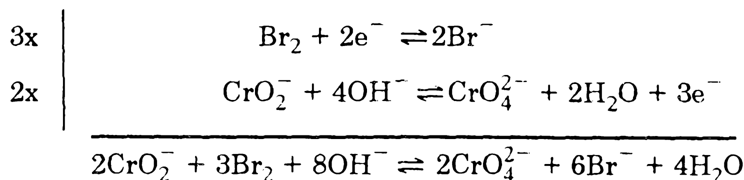
- a) Phản ứng sơ cấp:



$$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$$

$$CrO_2^- + 4OH^- \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + 2H_2O + 3e^-$$

b) Kết hợp hai phương trình nửa phản ứng:

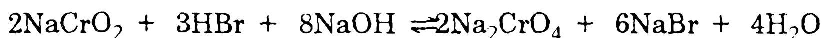


3x | $Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$

2x | $CrO_2^- + 4OH^- \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + 2H_2O + 3e^-$

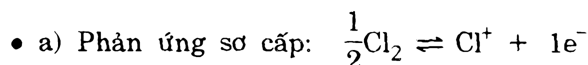
$$2CrO_2^- + 3Br_2 + 8OH^- \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 6Br^- + 4H_2O$$

c) Phản ứng tổng hợp:

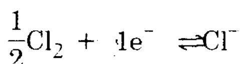


$$2NaCrO_2 + 3HBr + 8NaOH \rightleftharpoons 2Na_2CrO_4 + 6NaBr + 4H_2O$$

Ứng dụng 3. Viết phản ứng oxi hóa-khử giữa khí Clo và dung dịch NaOH (Clo vừa bị oxi hóa vừa bị khử).

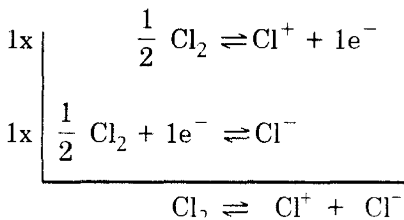


- a) Phản ứng sơ cấp: $\frac{1}{2}Cl_2 \rightleftharpoons Cl^+ + 1e^-$



$$\frac{1}{2}Cl_2 + 1e^- \rightleftharpoons Cl^-$$

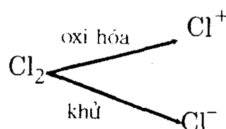
b) Kết hợp 2 nửa phản ứng:



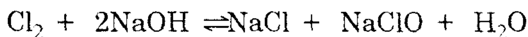
$$1x \quad \frac{1}{2}Cl_2 \rightleftharpoons Cl^+ + 1e^-$$

$$1x \quad \frac{1}{2}Cl_2 + 1e^- \rightleftharpoons Cl^-$$

$$Cl_2 \rightleftharpoons Cl^+ + Cl^-$$



c) Phản ứng tổng hợp:



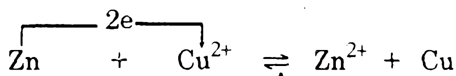
$$Cl_2 + 2NaOH \rightleftharpoons NaCl + NaClO + H_2O$$

2. PIN GANVANI

2.1. NGUYÊN TẮC HOẠT ĐỘNG CỦA PIN GANVANI

• **Pin ganvani** (gọi tắt là pin) là thiết bị cho phép chuyển hóa năng lượng hóa học thành năng lượng điện.

• Xét phản ứng đã được nói ở trên:



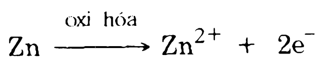
$$Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu$$

Phản ứng này có thể dễ dàng quan sát trực tiếp bằng mắt:

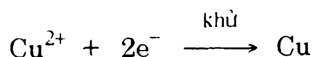
Nhúng một thanh kẽm (Zn) vào dung dịch $CuSO_4$, sau một thời gian ngắn ta thấy ngay có sự hình thành một lớp đồng phủ trên thanh kẽm.

Trong trường hợp này, điện tử chuyển trực tiếp từ Zn sang Cu^{2+}.

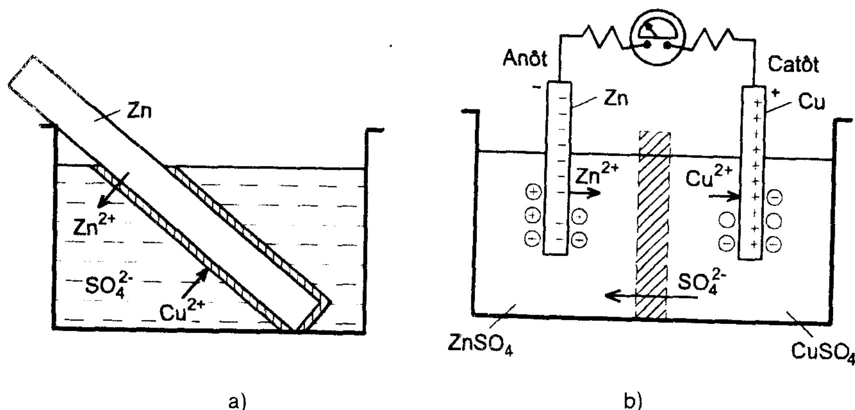
• Như đã biết, phản ứng trên là phản ứng tổng hợp của 2 nửa phản ứng:



$$Zn \xrightarrow{\text{oxi hóa}} Zn^{2+} + 2e^-$$



$$Cu^{2+} + 2e^- \xrightarrow{\text{khử}} Cu$$



Hình IX.1. a) Sự chuyển e trực tiếp từ Zn sang Cu^{2+}
b) Sự chuyển e từ Zn sang Cu^{2+} qua dây dẫn ngoài.

• Ta có thể tách riêng hai nửa phản ứng trên bằng cách ngăn cản không cho e chuyển trực tiếp từ Zn sang Cu^{2+} mà qua một dây dẫn.

Muốn vậy, trong thí nghiệm này, người ta nối một thanh kẽm, nhúng trong dung dịch $ZnSO_4$ với một thanh đồng nhúng trong dung dịch $CuSO_4$ bằng một dây dẫn (H.IX.1b).

Hai dung dịch được phân cách bằng một thành ngăn xốp (chẳng hạn bằng sứ không tráng men). Thành xốp này có tác dụng ngăn cản sự khuếch tán, trộn lẫn hai dung dịch với nhau và từ đó ngăn cản sự tiếp xúc ion Cu^{2+} với thanh Zn, cản trở sự chuyển điện tử trực tiếp từ Zn sang Cu^{2+} (thành xốp này vẫn cho phép các ion chuyển qua dưới tác dụng của điện trường). Các nửa phản ứng bây giờ xảy ra trên các thanh kẽm và đồng, các thanh này được gọi là **các điện cực**.

• **Phản ứng oxi hóa**: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ xảy ra trên điện cực kẽm. Điện cực này gọi là **anôt**.

Trong nửa phản ứng này, các e được giải phóng, chuyển vận qua dây dẫn đến thanh đồng tạo nên dòng điện. (lưu ý rằng, chiều quy ước của dòng điện là chiều ngược lại).

• **Phản ứng khử**: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ xảy ra trên điện cực đồng gọi là **catôt.**

• Nhớ rằng: phản ứng **oxi hóa** luôn luôn xảy ra trên **anôt**

phản ứng **khử** luôn luôn xảy ra trên **catôt**.

(để dễ nhớ người ta liên hệ chữ cái o (oxi hóa) với chữ cái a (anôt), chữ cái k (khử) với chữ ca (catôt).

• Ở ngăn anôt, các ion Zn^{2+} xuất hiện trong quá trình oxi hóa, đi vào dung dịch trong khi đó, ở ngăn catôt, các ion Cu^{2+} nhận e trở thành kim loại bám vào điện cực.

Dưới tác dụng của điện trường, các ion SO_4^{2-} từ ngăn catôt chuyển qua thành xốp sang ngăn anôt, bảo đảm sự trung hòa điện tích ion của cả 2 ngăn.

• Tất cả các pin ganvani (galvani) đều hoạt động theo một cơ chế tương tự.

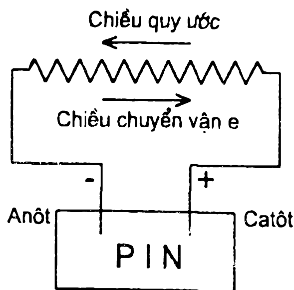
Pin ganvani nói trên, với hai điện cực kẽm – đồng có tên là pin Daniell – Jacobi, thường gọi tắt là **pin Daniell**.

• Pin Daniell được biểu diễn bằng sơ đồ quy ước sau đây:



$(-)\ Zn\ |Zn^{2+}||Cu^{2+}|\ Cu\ (+)$

Đối với pin (nguồn điện) thì anôt là cực âm (–) và catôt là cực dương (+).



Hình IX.2.

Trong dây dẫn ngoài thì theo quy ước, chiều dòng điện là chiều từ cực + đến cực − nhưng trên thực tế thì chỉ có điện tử chuyển từ cực − đến cực +.

2.2. MỘT SỐ LOẠI ĐIỆN CỰC

2.2.1. Điện cực kim loại

• Hai điện cực trong pin Daniell nói ở trên là những điện cực kim loại, gồm một kim loại M nhúng vào trong dung dịch chứa cation M^{n+}.

Trên điện cực xảy ra phản ứng: $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$

hay: $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$

Điện cực kim loại được kí hiệu là $M | M^{n+}, C$.

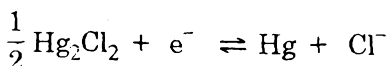
Trong đó C là nồng độ của M^{n+} trong dung dịch.

Đối với điện cực chuẩn C = 1M.

2.2.2. Điện cực calomen

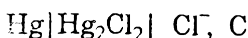
• Điện cực calomen, thường được xếp vào điện cực loại 2, gồm thủy ngân (Hg), calomen (Hg_2Cl_2, khó tan) và dung dịch chất điện li có ion Cl^- (thí dụ KCl).

• Phản ứng oxi hóa khử xảy ra trên điện cực calomen (vì thủy ngân lỏng nên dùng thêm một dây bạch kim nhúng vào Hg và nối với dây dẫn ngoài).



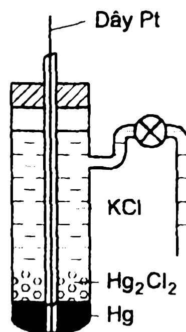
$$\frac{1}{2}Hg_2Cl_2 + e^- \rightleftharpoons Hg + Cl^-$$

Điện cực calomen, kí hiệu là



$$Hg | Hg_2Cl_2 | Cl^-, C$$

có ưu điểm là có thế điện cực ổn định.



Hình IX.3. Điện cực calomen.

2.2.3. Điện cực hiđro

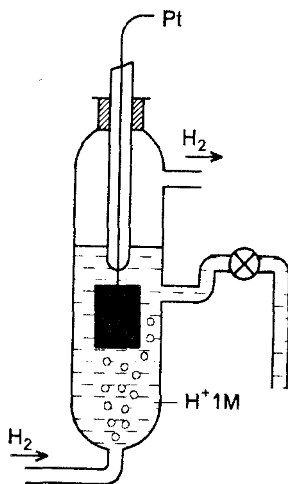
• Điện cực hiđrp là một điện cực khí thuộc loại điện cực oxi hóa khử hay điện cực loại 3.

Điện cực gồm một tấm Pt nhúng vào một dung dịch axit, chứa ion H^+, đựng trong một ống thủy tinh trong đó được dẫn vào một luồng khí H_2 có một áp suất P xác định.

Điện cực hiđro được kí hiệu là $Pt|H_2, P|\ H^+, C$, ví dụ điện cực hiđro chuẩn sẽ là:



$Pt\ |\ H_2, 1\ atm|\ H^+,\ 1M.$



Hình IX.4. Điện cực hiđro

• **Điện cực chuẩn** là điện cực mà tất cả các phản ứng xảy ra trên điện cực đều ở điều kiện chuẩn (trạng thái bền nhất, P = 1 atm, C = 1M).

2.3. THẾ ĐIỆN CỰC VÀ THẾ ĐIỆN CỰC CHUẨN

Ta đã biết, suất điện động của pin bằng hiệu điện thế của hai điện cực (khi không phóng điện).

$$E = \pi_+ - \pi_-$$

Như vậy, ứng với một nửa phản ứng oxi hóa-khử, mỗi điện cực có một điện thế xác định gọi là **thế điện cực** (π_+ hoặc π_-)

Thế của điện cực chuẩn gọi là **thế điện cực chuẩn** hay thế chuẩn của điện cực.

• Trên thực tế người ta chỉ đo được hiệu điện thế của hai điện cực (bằng von kế điện tử hay bằng phương pháp xung đối) mà không đo được trực tiếp thế của mỗi điện cực ứng với nửa phản ứng oxi

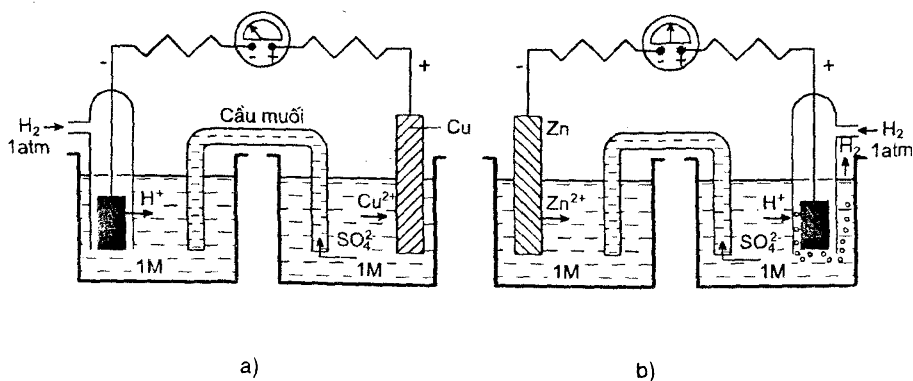
hóa-khử. Vì vậy, muốn thành lập một thang thế điện cực người ta phải chọn một điện cực tham chiếu với một thế điện cực quy ước xác định làm mốc cho thang thế điện cực(1), rồi sau đó, người ta đo hiệu điện thế giữa điện cực cần xét và điện cực tham chiếu.

Trên cơ sở đó người ta xác định thế điện cực riêng tương đối của các điện cực khác.

• Theo quy ước quốc tế, điện cực chuẩn hiđro được chọn làm điện cực tham chiếu với thế điện cực quy ước bằng 0 ở 25°C.

$$\pi^{o}_{H_2} = 0$$

• Hình IX.5 là sơ đồ thí nghiệm xác định thế chuẩn của điện cực đồng (a) và của điện cực kẽm (b).



Hình IX.5. Xác định thế chuẩn π^{o}
a) Của điện cực Cu; b) Của điện cực Zn.

Ta cần lưu ý rằng, giá trị đo được của hiệu điện thế (hay suất điện động của pin) luôn luôn là giá trị dương.

(1) Tương tự như thang nhiệt độ, người ta phải chọn một nhiệt độ mốc. Với thang Celsius thì nhiệt độ mốc 0 (°C) được chọn là nhiệt độ nóng chảy của nước đá. Nhiệt độ cao hơn mốc 0 được tính với dấu +, nhiệt độ thấp hơn được tính với dấu –.

THẾ KHỬ CHUẨN CỦA MỘT SỐ ĐIỆN CỰC TẠI 25°C

Khả năng oxi hóa tăng (↑ from bottom to top) — Khả năng khử tăng (↓ from top to bottom)

Nửa phản ứng khử: ox + ne^-	→ k	π^o[V]
$F_2(k) + 2e^-$	$\rightarrow 2F^-$	+2,87
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^-$	$\rightarrow 2H_2O(l)$	+1,77
$MnO_2^-(aq) + 4H^+ + 3e^-$	$\rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	+1,69
$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$	$\rightarrow PbSO_4 + 2H_2O(l)$	+1,685
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$	$\rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O(l)$	+1,51
$Au^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Au$	+1,50
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^-$	$\rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,45
$Cl_2 + 2e^-$	$\rightarrow 2Cl^-$	+1,36
$O_2 + 4H^+ + 4e^-$	$\rightarrow 2H_2O(l)$	+1,23
$Br_2 + 2e^-$	$\rightarrow 2Br^-$	+1,08
$NO_3^- + 4H^+ + 2e^-$	$\rightarrow NO + 2H_2O$	+0,96
$2Hg^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Hg_2^{2+}$	+0,92
$Hg^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Hg(l)$	+0,85
$Ag^+ + e^-$	$\rightarrow Ag$	+0,80
$Hg_2^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow 2Hg$	+0,79
$Fe^{3+} + e^-$	$\rightarrow Fe^{2+}$	+0,77
$I_2 + 2e^-$	$\rightarrow 2I^-$	+0,54
$O_2 + 2H_2O(l) + 4e^-$	$\rightarrow 4OH^-$	+0,40
$Cu^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Cu$	+0,34
$Sn^{4+} + 2e^-$	$\rightarrow Sn^{2+}$	+0,15
$2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow H_2$	+0,00
$Sn^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Sn$	-0,14
$Ni^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Ni$	-0,25
$PbSO_4 + 2e^-$	$\rightarrow Pb + SO_4^{2+}$	-0,36
$Cd^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Cd$	-0,40
$Fe^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Fe$	-0,44
$Zn^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Zn$	-0,76
$2H_2O + 2e^-$	$\rightarrow H_2 + 2OH$	-0,83
$Al^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Al$	-1,66
$Mg^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Mg$	-2,37
$Na^+ + e^-$	$\rightarrow Na$	-2,71
$Ca^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Ca$	-2,87
$Ba^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Ba$	-2,90
$K^+ + e^-$	$\rightarrow K$	-2,93
$Li^+ + e^-$	$\rightarrow Li$	-3,05

Tuy nhiên, đối với điện cực Cu, vì trên dây dẫn chiều quy ước của dòng điện là chiều từ điện cực Cu sang điện cực hiđro nên điện cực đồng là điện cực +, thế điện cực của Cu được coi là cao hơn thế điện cực của hiđro ($\pi^{o}_{H_2} = 0$) nên thế điện cực của Cu có giá trị +. Thực nghiệm cho thấy thế đó bằng + 0,34 V.

• Ngược lại, đối với cặp điện cực Zn/H_2 vì chiều dòng điện là chiều từ điện cực hiđro sang điện cực Zn nên thế điện cực hiđro (mốc 0) được coi là cao hơn thế điện cực kẽm, do đó thế điện cực của Zn có giá trị −. Thực nghiệm cho thấy thế đó bằng −0,76 V.

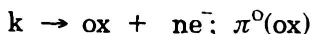
Cũng bằng cách ấy, người ta xác định các thế điện cực khác.

• Trong thí nghiệm nói trên, thành ngăn xốp được thay bằng một ống hình chữ U, trong đựng một dung dịch ion (Na_2SO_4) được gọi là **cầu muối**, có tác dụng như thành xốp, bảo đảm sự chuyển vận các ion dưới tác dụng của điện trường.

2.4. BẢNG THẾ ĐIỆN CỰC CHUẨN

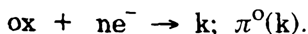
2.4.1. Thế oxi hóa, thế khử

• Ta đã biết, phản ứng oxi hóa xảy ra ở anôt, vì vậy, thế phát sinh ở anôt gọi là **thế oxi hóa**.



$$k \rightarrow ox + ne^-;\ \pi^{o}(ox)$$

Ngược lại thế phát sinh ở catôt gọi là **thế khử**.



$$ox + ne^- \rightarrow k;\ \pi^{o}(k).$$

Vì hai phản ứng ngược chiều nhau nên đối với cùng cặp oxi hóa khử thì thế oxi hóa và thế khử có trị số tuyệt đối như nhau nhưng có dấu khác nhau : $\pi^{o}(ox) = -\pi^{o}(k)$.

Ví dụ: $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn;\ \pi^{o}(k) = -0,76$ V.

Ngược lại: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-;\ \pi^{o}(ox) = 0,76$ V.

Theo quy ước quốc tế, trong các bảng thế điện cực chuẩn thế điện cực được ghi ở dạng thế khử: $ox + ne \xrightarrow{\text{khử}} k$. Khi cần chuyển sang dạng oxi hóa ta cần đổi dấu của giá trị ghi trong bảng.

2.4.2. Thế điện cực và tác dụng oxi hóa, khử

• π^{0} càng thấp (càng âm) khả năng khử của tác nhân khử (k, phía phải) càng mạnh.

π^{0} càng cao khả năng oxi hóa của tác nhân oxi hóa (ox, phía trái) càng lớn.

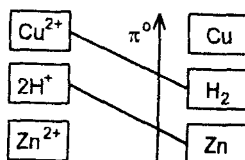
Như vậy, trong bảng này:

– Khả năng oxi hóa (của tác nhân oxi hóa, ox) tăng từ dưới lên trên: F_2 là tác nhân oxi hóa mạnh nhất.

– Khả năng khử (của tác nhân k) tăng từ trên xuống dưới, Li là chất khử mạnh nhất.



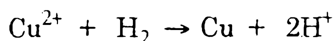
$$ox + ne \rightleftharpoons k$$



• Tác nhân ox ở hàng trên oxi hóa được tác nhân k ở hàng dưới:



$$2H^{+} + Zn \rightarrow Zn^{2+} + H_2$$



$$Cu^{2+} + H_2 \rightarrow Cu + 2H^{+}$$

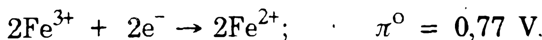
Ta dễ dàng thấy rằng Zn (π^{0} âm) khử được H^{+} trong khi đó thì H_2 khử được Cu^{2+} (π^{0} dương).

2.4.3. Hệ số tỉ lượng và thế điện cực

Thế điện cực là đại lượng cường độ, sự thay đổi hệ số tỉ lượng không làm thay đổi giá trị của π^{0}:



$$Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}; \qquad \pi^{0} = 0,77\ V.$$



$$2Fe^{3+} + 2e^{-} \rightarrow 2Fe^{2+}; \qquad \pi^{0} = 0,77\ V.$$

2.4.4. Phân loại các chất oxi hóa khử

• Dựa trên tính oxi hóa và tính khử người ta thường phân loại các chất như sau:

Phân loại	Khoảng thế	Ví dụ
Chất oxi hóa mạnh	> +1,5 V	MnO_4^-, O_3, F_2
trung bình	+1,0 đến +1,5V	CrO_4^{2-}, MnO_2, Cl_2
yếu	+0,5 - +1,0V	I_2, Fe^{3+}, Ag^+
Chất khử yếu	±0 - +0,15V	Sn^{2+}, Cu, HI
trung bình	-0,5 - ±0,0V	H_2S, Fe, H_2
mạnh	< -0,5V	Na, Al, Zn

2.5. SUẤT ĐIỆN ĐỘNG CỦA PIN VÀ CHIỀU DIỄN BIẾN CỦA PHẢN ỨNG OXI HÓA KHỬ

• Suất điện động của pin hay hiệu điện thế giữa hai điện cực của pin được tính theo hệ thức:

$$\boxed{E^o = \pi^o_+ - \pi^o_-} \qquad \text{(IX.2)}$$

π^o_+ cũng như π^o_- đều là các thế khử ghi trong bảng. Đối với cặp điện cực cần xét, thì cặp oxi hóa khử nào có thế khử cao hơn sẽ là điện cực dương.

Ví dụ, đối với pin Daniell:

Theo bảng ta có: Cu^{2+}/Cu, $\pi^o = +0,34$ V

Zn^{2+}/Zn, $\pi^o = -0,76$ V

Cực + sẽ là cực đồng, do đó:

$$E^o = \pi^o_+ - \pi^o_- = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$$

• Ngoài ra, để xác định suất điện động người ta còn có thể tính tổng thế điện cực ở anôt và ở catôt:

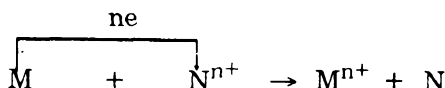
Phản ứng oxi hóa ở anôt: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$, $\pi^o(ox) = +0,76$ V

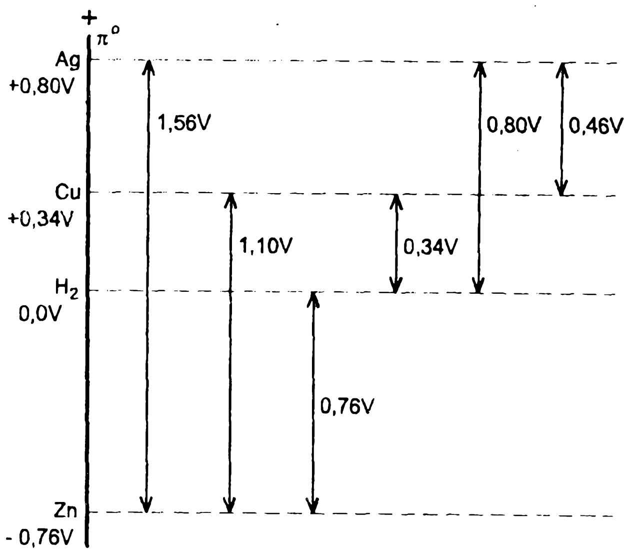
Phản ứng khử ở catôt: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$, $\pi^o(k) = +0,34$ V

Phản ứng tổng hợp: $Cu^{2+} + Zn \rightarrow Zn^{2+} + Cu$, $E^o = +1,10$ V

• Xét phản ứng oxi hóa khử:

Xảy ra trong pin điện:





Hình IX.6. Hiệu điện thế giữa một số điện cực

Gọi e là điện tích của điện tử ($e = 1,602.10^{-19}C$), $N = 6,02.10^{23}$ là hằng số Avogadro thì ứng với 1 mol nguyên tử M có một điện lượng neN = nF (F = hằng số Faraday = 96 500C/mol) chuyển vận trong mạch điện sinh ra một công điện cực đại $W_{max} = nFE$ (E là s.đ.đ của pin). Mặt khác theo nhiệt động học ta có $-\Delta G = W_{max}$

• Từ đó ta có: $-\Delta G = nFE$ hay $\Delta G = -nFE$.

Nếu sản phẩm cũng như các chất phản ứng ở điều kiện chuẩn ta có:

$$\boxed{\Delta G^o = -nFE^o} \qquad (IX.3)$$

• Ta đã biết, đối với phản ứng tự phát ta có $\Delta G < 0$
đối với phản ứng không tự phát: $\Delta G > 0$
đối với trạng thái cân bằng: $\Delta G = 0$.

Do đó, đối với phản ứng oxi hóa khử xảy ra trong pin, từ IX.3 ta suy ra : $E > 0 \rightarrow \Delta G < 0 \rightarrow$ phản ứng tự phát

$E < 0 \rightarrow \Delta G > 0 \rightarrow$ phản ứng không tự phát

$E = 0 \rightarrow \Delta G = 0 \rightarrow$ phản ứng ở trạng thái cân bằng

Đối với phản ứng $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Cu + Zn^{2+}$ xảy ra trong pin Daniell với $E^o = +1,10$ V, từ đó ta có:

$\Delta G^o = -nFE^o = -2.96500.1,10 = -212.10^3 J$ = **-212 kJ**

Phản ứng như vậy là tự phát.

• Đối với nửa phản ứng xảy ra ở mỗi điện cực, ứng với IX.3 ta cũng có: $\Delta G^o = -nF\,\pi^o$.

Thí dụ, đối với phản ứng $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$ ta có:

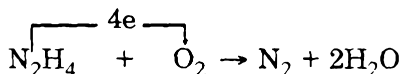
$\Delta G^o = -2.96500.0,34 =$ **$-65,6.10^3$** J

Ứng dụng 1. Hydrazin N_2H_4 có thể sử dụng để chế tạo pin nhiên liệu.

Biết rằng, đối với phản ứng $N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$ ta có:

$\Delta G^o = -607$ kJ. Tính suất điện động của pin

• Xét số e chuyển từ N_2H_4 sang O_2:



$$N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O \quad (4e)$$

$$\Delta G^o = -nFE^o \rightarrow E^o = \frac{\Delta G^o}{nF} = \frac{607 . 10^3}{4 . 96500} = \mathbf{1,57\ V}$$

Ứng dụng 2. Biết thế chuẩn của các cặp oxi hóa-khử:

Fe^{2+}/Fe, $\pi^o = -0,44$ V; Fe^{3+}/Fe^{2+}, $\pi^o = +0,77$ V.

Xác định thế chuẩn của cặp: Fe^{3+}/Fe.

• Viết các nửa phản ứng:

1) $Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$; $\pi_1^o = -0,44V$; ΔG_1^o

2) $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$; $\pi_2^o = +0,77V$; ΔG_2^o

3) $Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$; $\pi_3^o = ?$; ΔG_3^o

Phản ứng (3) là tổng của hai phản ứng (1) và (2) nhưng thế chuẩn $\pi^o{}_3$ của (3) không bằng tổng các thế $\pi^o{}_1$ và $\pi^o{}_2$ vì không là phản ứng tổng hợp của hai nửa phản ứng oxi hóa-khử xảy ra trên hai điện cực của pin. Tuy nhiên, $\Delta G^o{}_3$ của (3) mới là tổng biến thiên entanpi tự do của (1) và (2).

Từ đó ta có: $\Delta G_3^o = \Delta G_1^o + \Delta G_2^o \rightarrow -n_3F\pi_3^o = -n_1F\pi_1^o - n_2F\pi_2^o$

hay: $n_3\pi_3^o = n_1\pi_1^o + n_2\pi_2^o \rightarrow \pi_3^o = \dfrac{n_1\pi_1^o + n_2\pi_2^o}{n_3}$

Từ đó: $\pi_3^o = \dfrac{2(-0{,}44) + 1(0{,}77)}{3} = -0{,}037$ **V**.

2.6. SỰ PHỤ THUỘC CỦA THẾ ĐIỆN CỰC VÀ SUẤT ĐIỆN ĐỘNG CỦA PIN VÀO NỒNG ĐỘ

- Ở trên, ta đã xét thế điện cực π^o cũng như suất điện động E^o của pin ở điều kiện chuẩn (P = 1 atm, C = 1 M). Ở đây ta xét thế điện cực cũng như suất điện động của pin ở nồng độ bất kỳ.

- Ta đã biết, đối với phản ứng:



$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

Theo phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff ta có:

$$\Delta G = -RT\ln K + RT\ln Q \qquad (1)$$

hay $$\Delta G = \Delta G^o + RT\ln Q \qquad (1')$$

với thương số phản ứng $Q = \dfrac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a\, P_B^b} = \dfrac{[C]^c\,[D]^d}{[A]^a\,[B]^b}$

Ta sẽ áp dụng phương trình này vào việc xét sự phụ thuộc của thế điện cực và suất điện động của pin vào nồng độ.

2.6.1. Thế điện cực và nồng độ

- Xét nửa phản ứng: $ox + ne \rightarrow k; \quad \pi^o$.

Từ (1') ta có: $-nF\pi = -nF\pi^o + RT\ln\frac{[k]}{[ox]}$

hay: $$\pi = \pi^o - \frac{RT}{nF}\ln\frac{[k]}{[ox]}$$

(R là hằng số khí = 8,314 J/Kmol)

Ở nhiệt độ thường T = 298 K ta có:

$$\pi = \pi^o - \frac{8,314 \cdot 298}{n \cdot 96500}\ln\frac{[k]}{[ox]}$$

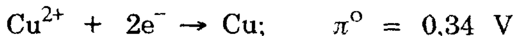
Nếu chuyển đổi ra logarit thập phân:

$$\boxed{\pi = \pi^o - \frac{0,0592}{n}\lg\frac{[k]}{[ox]}} \qquad \text{(IX.4)}$$

• Công thức này được gọi là **công thức Nernst** (Nec). Đối với điện cực kim loại, chẳng hạn: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ thì tác nhân khử (Cu) ở dạng kim loại tự do, nồng độ C hay hoạt độ a được coi bằng đơn vị nên công thức Nernst có dạng:

$$\pi = \pi^o - \frac{0,0592}{n}\lg\frac{1}{[ox]} \quad \text{hay} \quad \pi = \pi^o + \frac{0,0592}{n}\lg[ox]$$

Ứng dụng 1. Tính thế điện cực của đồng



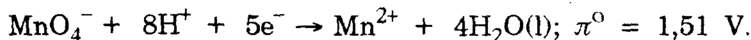
$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu; \qquad \pi^o = 0,34 \text{ V}$$

khi $[Cu^{2+}] = 0,01$ M

• $\pi = \pi^o + \frac{0,0592}{n}\lg[ox] = 0,34 + \frac{0,0592}{2}\lg[10^{-2}]$

= 0,34 - 0,0592 = +0,28 V

Ứng dụng 2. Xét nửa phản ứng:



$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O(l)$; $\pi^o = 1,51$ V.

Tính thế điện cực π khi $[Mn^{2+}] = [MnO_4^-] = 1$ M và pH=5

• Ở đây, không xét đến nồng độ [H_2O l] nhưng phải xét đến nồng độ của H^+.

$$\pi = 1,5 + (0,0592/5)\ \lg \frac{[MnO_4^-]\,[H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

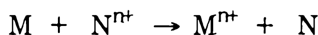
Vì pH = 5 nên $[H^+] = 10^{-5}$

$$\pi = 1,5 + (0,0592/5)\ (-5 \times 8) = \mathbf{1,03\ V}.$$

2.6.2. Suất điện động của pin và nồng độ

• Phản ứng xảy ra trong pin là phản ứng tổng hợp của hai nửa phản ứng ở hai điện cực:

Phản ứng thường gặp trong các pin có dạng



$$M + N^{n+} \rightarrow M^{n+} + N$$



$$\text{hay}\quad k_1 + ox_2 \rightarrow ox_1 + k_2.$$

Trong trường hợp này công thức Nernst có dạng:

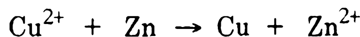
$$\boxed{E = E^o - \frac{0,0592}{n} \lg \frac{[ox_1]\,[k_2]}{[ox_2]\,[k_1]}} \qquad (IX.5)$$

n là số e trao đổi trong phản ứng tổng hợp.

Trong trường hợp M, N là các kim loại ở dạng rắn, công thức Nernst có dạng đơn giản:

$$E = E^o - \frac{0,0592}{n} \lg \frac{[ox]_1}{[ox_2]}$$

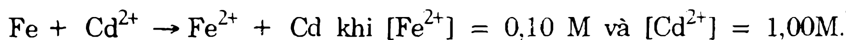
Thí dụ, đối với pin Daniell:



$$Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$$

$$\text{Ta có:}\quad E = E^o = -\frac{0,0592}{n} \lg \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \qquad (IX.6)$$

Ứng dụng 1. Tính s.đ.đ của pin xuất phát từ phản ứng:


$Fe + Cd^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Cd$ khi $[Fe^{2+}] = 0{,}10$ M và $[Cd^{2+}] = 1{,}00$M.

Biết rằng suất điện động chuẩn: $E^O = 0{,}04$ V

• $E = 0{,}04 - \left(\dfrac{0{,}0592}{2}\right) \lg\left(\dfrac{0{,}10}{1{,}00}\right) = \mathbf{0{,}07\ V}$

Ứng dụng 2. Tính s.đ.đ của pin trong ứng dụng 1 khi


$[Fe^{2+}] = 1{,}0$ M và $[Cd^{2+}] = 0{,}01$ M.

• Trong trường hợp này ta có:

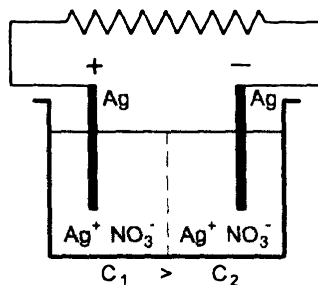
$$E = 0{,}04 - \left(\frac{0{,}0592}{2}\right) \lg\left(\frac{1{,}0}{0{,}01}\right) = -0{,}02\ V$$

Vì $E < 0$ nên với các nồng độ này phản ứng trên không xảy ra tự phát. Trong điều kiện này, phản ứng tự phát là phản ứng ngược lại.

2.6.3. Pin nồng độ

Pin nồng độ được nói ở đây gồm 2 điện cực tạo bởi cùng một kim loại, nhúng vào hai dung dịch của cùng một chất điện li nhưng có nồng độ khác nhau.

Chẳng hạn, hai điện cực Ag nhúng vào hai dung dịch $AgNO_3$ có nồng độ khác nhau ví dụ $C_1 = 0{,}1$ M, $C_2 = 0{,}01$ M. Vì thế điện cực phụ thuộc vào nồng độ nên giữa hai cực điện có một hiệu điện thế và do đó tạo nên suất điện động của pin.



Hình IX.7. Pin nồng độ

Điện cực nhúng vào dung dịch nồng độ lớn hơn sẽ có thế điện cực lớn hơn:

$$C_1 > C_2 \rightarrow \pi_1 > \pi_2:$$

S.đ.đ của pin: $E = \pi_1 - \pi_2 = \left(\frac{0,0592}{n}\right) \lg \frac{C_1}{C_2}$.

Trong ví dụ trên: $E = 0,0592 \lg \frac{0,1}{0,01} = \mathbf{0,0592\ V}$.

2.6.4. Máy đo pH (pH - met)

Xét điện cực hiđro: $H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2$; $\pi^0 = 0,0$ V

Từ công thức Nernst: $\pi = 0 - 0,0592 \lg \frac{\sqrt{p_{H_2}}}{[H^+]}$

Với áp suất P = 1 atm ta có:

$$\pi = -0,0592 \ (-\lg [H^+]) = -0,0592 \text{ pH}$$

Ta thấy thế (khử) của điện cực hiđro tỉ lệ với pH của dung dịch mà điện cực hiđro được nhúng vào. Do đó, về nguyên tắc, từ việc xác định thế điện cực π người ta biết được pH của dung dịch cần xét.

Tuy nhiên, như ta đã biết, thế điện cực riêng rẽ không đo được trực tiếp. Muốn xác định thế $\pi(H_2)$ ta phải ghép điện cực này với một điện cực tham chiếu khác, có thế điện cực đã biết, tạo thành một pin rồi từ việc đo suất điện động của pin người ta suy ra thế của điện cực hiđro.

Điện cực tham chiếu thường sử dụng là điện cực calomen bão hòa KCl có thế ổn định $\pi = +0,268$ V.

Ứng dụng. Hiệu điện thế giữa điện cực calomen bão hòa ($\pi = +0,268$V) và điện cực hiđro nhúng vào dung dịch cần đo pH là 0,564 V (ở 25°C). Tính pH của dung dịch.

- $E = \pi_c - \pi_a \rightarrow 0,564 = 0,268 - (-0,0592 \text{ pH})$

Do đó: $\text{pH} = \frac{0,564 - 0,268}{0,0592} = \mathbf{5,0}$

2.7. SỰ PHỤ THUỘC SUẤT ĐIỆN ĐỘNG CỦA PIN VÀO NHIỆT ĐỘ

• Đối với pin ganvani thì công hữu ích cực đại bằng công điện trong quá trình thuận nghịch: $W_{max} = \Delta G = -nFE$.

Vì vậy, muốn xét sự phụ thuộc của s.đ.đ. E vào nhiệt độ ta xét sự biến thiên của ΔG vào nhiệt độ thể hiện bằng phương trình Gibbs – Helmholtz.

$$\Delta G = \Delta H + T\frac{d\,\Delta G}{dT} \quad (P = const)$$

Thay $\Delta G = -nFE$ vào phương trình trên ta có:

$$-nFE = \Delta H - nFT\frac{dE}{dT}$$

(Với khoảng nhiệt độ nhỏ, có thể thay $\frac{dE}{dT} = \frac{\Delta E}{\Delta T}$)

Từ đó ta có:

$$\boxed{\frac{dE}{dT} = \frac{\Delta H + nFE}{nFT}} \quad \text{hay} \quad \boxed{\frac{dE}{dT} = \frac{\Delta H - \Delta G}{nFT}} \qquad (IX.7)$$

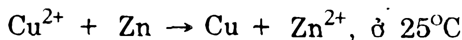
Hệ thức này cho biết sự phụ thuộc của E vào nhiệt độ.

Khi ΔH > ΔG, đạo hàm dương, thì khi nhiệt độ tăng, suất điện động E cũng tăng.

Khi ΔH < ΔG, đạo hàm âm, thì khi nhiệt độ tăng, suất điện động E giảm.

Người ta thường áp dụng phương trình IX.7 để xác định ΔH của phản ứng (phương pháp này chính xác hơn phương pháp nhiệt lượng kế).

Ứng dụng. Xét pin Daniell. Từ việc đo suất điện động của pin người ta thu được kết quả: ở 25°C thì E = 1,1000V ở 75°C thì E = 1,0785 V. Tính ΔG, ΔH của phản ứng:



$Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$, ở 25°C

- $\Delta G = -nFE = -2.96.500.1,1000 =$ **-212300 J/mol**

$$\frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{1,0785 - 1,1000}{75 - 25} = -4,3.10^{-4} \text{ V/K}$$

$$\Delta H = nFT\left(\frac{\Delta E}{\Delta T}\right) + \Delta G$$

$$= 2.96500 . 298 . (-4,3.10^{-4}) - 212300 = -237,03.10^{3} \text{ J/mol}$$

$\Delta H =$ **$-237,03$ kJ/mol**

2.8. SUẤT ĐIỆN ĐỘNG CỦA PIN VÀ HẰNG SỐ CÂN BẰNG K CỦA PHẢN ỨNG OXI HÓA-KHỬ

- Phản ứng oxi hóa-khử xảy ra trong pin ganvani làm xuất hiện một dòng điện. Trong quá trình phóng điện, nồng độ của các chất phản ứng giảm và nồng độ của các sản phẩm tăng. Khi phản ứng đạt trạng thái cân bằng thì suất điện động của pin bằng không.

Theo định luật Nernst: $E = E^{o} - \left(\frac{0,0592}{n}\right) \lg \frac{[ox_1]\,[k_2]}{[ox_2]\,[k_1]}$

$$\text{hay} \quad E = E^{o} - \left(\frac{0,0592}{n}\right) \lg Q$$

Ở trạng thái cân bằng Q = K (K là hằng số cân bằng)

ta sẽ có E = 0 hay $E^{o} - \left(\frac{0,0592}{n}\right) \lg K = 0$

hay:

$$\boxed{\lg K = \frac{nE^{o}}{0,0592}} \qquad \text{(IX.8)}$$

Hệ thức này cho phép ta xác định hằng số cân bằng K của phản ứng từ giá trị E^{o}.

Ứng dụng. Xét phản ứng $Fe + Cd^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + Cd$

Từ các dữ liệu ghi trong bảng thế điện cực (Cd^{2+}/Cd,

$\pi^{o} = -0,40$ V; Fe^{2+}/Fe, $\pi^{o} = -0,44$ V).

Hãy tính hằng số cân bằng K của phản ứng

- $E^o = -0,40\ V - (-0,44\ V) = +0,04V$

$$\lg K = \frac{2 . 0,04}{0,0592} = 1,35,\ \text{suy ra: } K = \frac{[Fe^{2+}]}{[Cd^{2+}]} = 22$$

Ta thấy hệ thức trên cho phép xác định hằng số cân bằng của phản ứng oxi hóa-khử hoàn toàn bằng tính toán lí thuyết (dữ liệu lấy từ các bảng).

2.9. MỘT SỐ PIN VÀ ĂCQUY THÔNG DỤNG

2.9.1. Đại cương

- Trong các pin điện, phản ứng oxi hóa k → ox + ne^- (ví dụ $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$) xảy ra trên anôt.

Vì chất khử k thường là một kim loại (dễ dẫn điện) nên người ta sử dụng ngay kim loại đó làm điện cực. Phản ứng khử: ox + ne^- → k xảy ra trên catôt. Chất oxi hóa ở catôt thường không phải là kim loại (khó dẫn điện) nên người ta phải sử dụng một điện cực trơ dễ dẫn điện (thường là graphit) nhúng vào chất oxi hóa có thêm chất dẫn điện (bột graphit hay muội axêtylen).

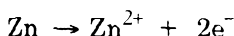
- Ngoài các chất oxi hóa và chất khử, trong pin điện còn cần phải có một dung dịch điện li ở dạng lỏng hay ở dạng bột nhão.

Trong việc sản xuất pin người ta còn phải tính đến giá thành của pin (dùng nguyên liệu rẻ như Fe, Zn, Na). Ngoài ra, còn phải xét đến khả năng gây ô nhiễm môi trường của các nguyên liệu làm pin.

2.9.2. Pin Leclanché

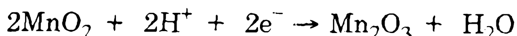
- Pin Leclanché thuộc loại pin muối hay còn được gọi là pin axit. Pin gồm một thỏi graphit hình trụ, sử dụng làm catôt, đặt giữa một khối bột nhão gồm MnO_2, NH_4Cl, $ZnCl_2$ (+ muội axêtylen + tinh bột) đựng trong một vỏ bọc kẽm, sử dụng đồng thời làm anôt (cực âm).

– Phản ứng oxi hóa ở anôt:



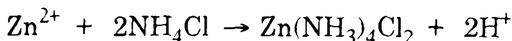
$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

– Phản ứng khử ở catôt:



$$2MnO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Mn_2O_3 + H_2O$$

– Phản ứng phụ:



$$Zn^{2+} + 2NH_4Cl \rightarrow Zn(NH_3)_4Cl_2 + 2H^+$$

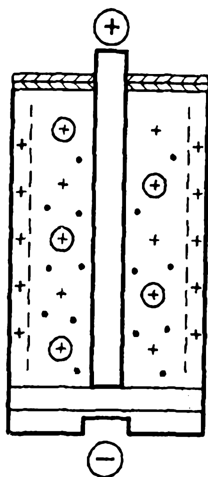
– Phản ứng tổng hợp:



$$Zn + 2MnO_2 + 2NH_4Cl \rightarrow Mn_2O_3 + Zn(NH_3)_2Cl_2 + H_2O$$

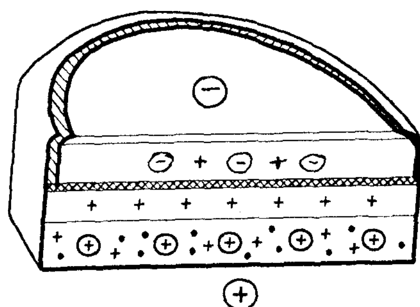
(chất điện li như vậy gồm $ZnCl_2$, NH_4Cl dưới dạng bột nhão.)

Pin có s.đ.đ khoảng 1,5 V



Hình IX.8. Pin Leclanché

+	Dung dịch điện li NH_4Cl, $ZnCl_2$, gel
⊕	MnO_2
•	Bột graphit
– – –	Màng xốp
////	Cách điện
—	Vỏ kẽm



Hình IX.9. Pin hình cúc

⊖	Bột kẽm hỗn hống
+	Dung dịch điện li KOH
⁄XXX	Màng xốp
⊕	HgO
•	Bột graphit
////	Cách điện

2.9.3. Pin kiềm hình cúc

– Tác nhân oxi hóa là bột HgO hay bột Ag_2O nên thường được gọi là pin thủy ngân hay pin bạc.

– Tác nhân khử cũng là kim loại kẽm (thường ở dạng hỗn hống).

Nắp trên là điện cực (–) thường làm bằng thép mạ đồng.

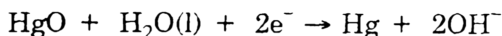
– Chất điện li là KOH. Vỏ pin là điện cực + thường làm bằng thép mạ kền (cách li với nắp trên).

– Phản ứng oxi hóa ở anôt:



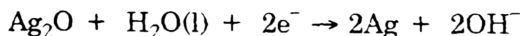
$$Zn + 2OH^- \rightarrow ZnO + H_2O(l) + 2e^-$$

– Phản ứng khử ở catôt:

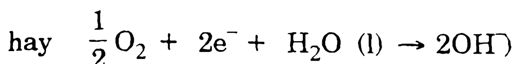


$$HgO + H_2O(l) + 2e^- \rightarrow Hg + 2OH^-$$

Có thể là:



$$Ag_2O + H_2O(l) + 2e^- \rightarrow 2Ag + 2OH^-$$



hay $$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- + H_2O\ (l) \rightarrow 2OH^-)$$

– Phản ứng tổng hợp:



$$Zn + HgO \rightarrow ZnO + Hg$$

Pin thủy ngân có s.đ.đ khoảng 1,35 V.

2.9.4. Pin liti

• Trong các pin liti, người ta thường sử dụng liti làm chất khử ở anôt ($Li \rightarrow Li^+ + e^-$). Vì liti có thế điện cực âm lớn ($\pi^0 = -3,03$ V) nên với liti người ta có thể tạo được các pin có s.đ.đ cao. Tuy nhiên, với thế điện cực lớn, liti dễ tác dụng với nước nên muốn chế tạo pin liti người ta phải sử dụng dung môi hữu cơ.

2.9.5. Pin nhiên liệu

• Pin nhiên liệu là pin mà các chất khử là một nhiên liệu và các chất oxi hóa, khử được bổ sung liên tục vì vậy, thời gian hoạt

động của pin không bị hạn chế. Pin nhiên liệu hiện nay thường được nói đến là pin hiđro–oxi với s.đ.đ khoảng 1,2 V.

– Phản ứng oxi hóa H_2 ở anôt: $2H_2(k) + 4OH^- \rightarrow 4H_2O(k) + 4e^-$

– Phản ứng khử O_2 ở catôt: $O_2 + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

– Phản ứng tổng hợp: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O(k)$

2.9.6. Ăcquy chì

• Khi phóng điện, nguyên tắc hoạt động của ăcquy giống nguyên tắc hoạt động của pin. Tuy nhiên, đối với ăcquy, các chất ban đầu có thể được phục hồi qua phản ứng nghịch bằng cách sử dụng một nguồn điện ngoài (khi nạp điện).

• Trong ăcquy chì, các điện cực thường được chế tạo dưới dạng tấm, một loại là tấm chì xốp và một loại là tấm oxyt chì (PbO_2) không tan.

– Khi phóng điện:

Phản ứng oxi hóa ở anôt: $Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e^-$

Phản ứng khử ở catôt: $PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O(l)$

Phản ứng tổng hợp: $Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O(l)$

Như vậy, khi phóng điện $PbSO_4$ không tan bám vào hai điện cực. Ăcquy chì có s.đ.đ khoảng 2 V.

– Khi nạp điện:

Do tác dụng của nguồn điện ngoài, phản ứng không tự phát, bị cưỡng chế xảy ra theo chiều ngược lại:



$$2PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4$$

2.9.7. Ăquy Ni - CAD

Trong ăcquy niken – cađimi, các phản ứng xảy ra trong môi trường kiềm :

– Khi phóng điện:

Phản ứng oxi hóa ở anôt: $Cd + 2OH^- \rightarrow Cd(OH)_2 + 2e^-$

Phản ứng khử ở catôt: $NiOOH + H_2O(l) + 2e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$

Phản ứng tổng hợp: $Ca + 2NiOOH + 2H_2O \rightarrow Cd(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$

– Khi nạp điện phản ứng xảy ra theo chiều ngược lại.

Ăcquy Ni – CAD có s.đ.đ khoảng 1,4 V.

3. ĐIỆN PHÂN

3.1. KHÁI QUÁT VỀ QUÁ TRÌNH ĐIỆN PHÂN

• Ta đã biết, trong pin ganvani, năng lượng hóa học xuất hiện từ một phản ứng oxi hóa-khử tự phát chuyển thành năng lượng điện.

• Quá trình điện phân là quá trình ngược lại: năng lượng điện từ một nguồn ngoài được sử dụng để cưỡng chế một phản ứng oxi hóa-khử không tự phát xảy ra trong bình điện phân.

• Ứng với một hệ oxi hóa-khử xác định, phản ứng xảy ra trong bình điện phân là phản ứng nghịch của phản ứng xảy ra trong pin.

• Ví dụ, xét phản ứng: $Zn + Cu^{2+} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} Zn^{2+} + Cu$

Phản ứng (1) là phản ứng tự phát xảy ra trong pin Daniell. Điện tử chuyển từ Zn sang Cu^{2+} qua dây dẫn ngoài.

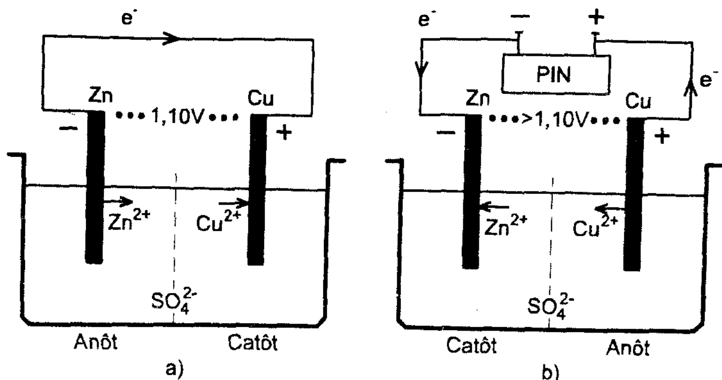
Phản ứng (2) là phản ứng không tự phát. Muốn phản ứng này xảy ra, người ta sử dụng một nguồn điện ngoài với một điện áp đủ lớn, mắc xung đối với pin (cực – với cực –, cực + với cực +) để cưỡng chế dòng điện chuyển từ cực Cu sang cực Zn. Pin điện khi đó giữ vai trò của một bình điện phân.

Người ta có thể hình dung nguồn điện ngoài như một "máy bơm" hút điện tử e từ cực Cu, làm chuyển điện tử theo chiều ngược

lại, ép ı tử vào điện cực Zn, từ đó điện tử kết hợp với ion Zn^{2+} ở m điện cực tạo thành Zn



$$(Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn).$$



Hình IX.10. So sánh quá trình xảy ra trong pin (a) và trong bình điện phân (b).

• Để tránh nhầm lẫn, ta cần lưu ý rằng: khái niệm **anôt** luôn luôn gắn liền với điện cực mà tại đó xảy ra quá trình **oxi hóa** và khái niệm **catôt** luôn luôn gắn liền với điện cực mà tại đó xảy ra quá trình **khử**, mặc dù, đối với pin thì anôt tích điện âm và catôt tích điện dương, trong khi đó, đối với bình điện phân thì anôt tích điện dương, catôt tích điện âm.

3.2. THẾ PHÂN HỦY, QUÁ THẾ

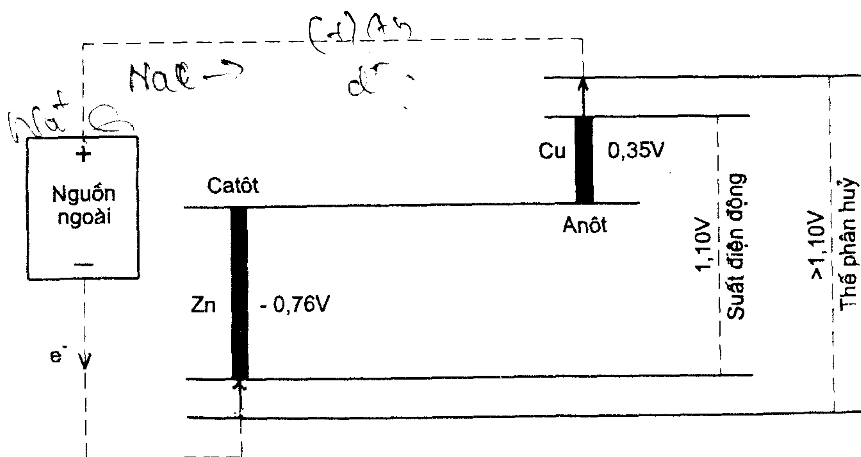
• Ta đã biết, trong quá trình điện phân, nếu pin giữ vai trò của bình điện phân thì nguồn điện ngoài phải mắc xung đối với pin. Nếu điện áp của nguồn điện ngoài cân bằng với suất điện động của pin thì hệ ở trạng thái cân bằng. Quá trình điện phân chỉ có thể xảy ra khi điện áp đặt lên 2 cực của pin lớn hơn suất điện động của pin.

• Người ta gọi điện áp tối thiểu của nguồn điện ngoài cần đặt vào hai điện cực của bình điện phân để quá trình điện phân có thể xảy ra là **thế phân hủy**.

• Về mặt lí thuyết, nếu không có các phản ứng phụ khác (sẽ nói ở dưới) thì người ta có thể coi thế phân hủy (lấy giới hạn dưới) bằng suất điện động của pin tạo bởi các chất được giải phóng ở anôt và catôt.

• Tuy nhiên, như đã nói ở trên, thế điện cực này mới là thế cân bằng. Trên thực tế các phản ứng xảy ra trên các điện cực còn bị chi phối bởi các quy luật của động hóa học. Nhiều phản ứng, với một cơ chế động học phức tạp, xảy ra rất chậm. Các phản ứng này chỉ đạt được tốc độ có thể quan sát được khi điện thế tại các điện cực có giá trị $\pi^{o'}$ khác với giá trị π^{o}. Hiệu hai giá trị này được gọi là quá thế η (eta) của phản ứng xảy ra trên điện cực tương ứng. Quá thế tại anôt kí hiệu là η_a, quá thế tại catôt kí hiệu là η_c.

Để dễ hiểu, ở đây ta biểu thị các quá thế bằng một số số học. Vì quá thế ở các cực đều có tác dụng làm tăng thế phân hủy $E_{p.h}$.



Hình IX.11. Sơ đồ mô tả quan hệ giữa suất điện động của pin và thế phân hủy khi điện phân.

nên nếu gọi E là suất điện động tạo bởi phản ứng thuận ($E = \pi_+ - \pi_-$) thì ta sẽ có:

$$E_{ph} = (\pi_+ - \pi_-) + (\eta_a + \eta_c) = (\pi_+ + \eta_a) - (\pi_- - \eta_c) = \pi'_+ - \pi'_-$$

(Đối với bình điện phân thì anôt tích điện +)

$\pi'_+ = \pi_+ + \eta_a$ được gọi là thế phóng điện của anion

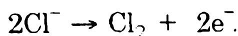
$\pi'_- = \pi_- - \eta_c$ được gọi là thế phóng điện của cation

Hình IX.11 mô tả quan hệ giữa suất điện động của pin và thế phân hủy khi điện phân.

3.3. ĐIỆN PHÂN NACl NÓNG CHẢY

• Trong việc điều chế natri kim loại người ta thường sử dụng phương pháp điện phân NaCl nóng chảy. Trong quá trình điện phân, ion âm Cl^- chuyển về anôt, nhường e cho anôt, từ đó xảy ra phản ứng oxi hóa Cl^- thành clo.

Tại anôt:



$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$.

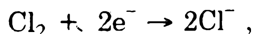
Na^+ chuyển về catôt nhận e từ catôt, từ đó xảy ra phản ứng khử Na^+ thành Na.

Tại catôt:



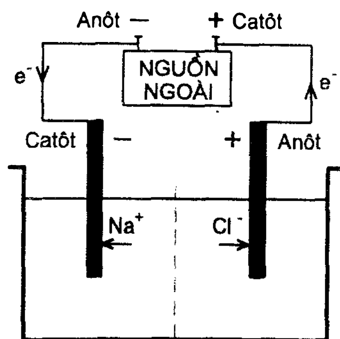
$2Na^+ + 2e^- \rightarrow 2Na$.

Đối với clo ta có:



$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$,

$\pi^o = 1,36$ V.



Hình IX.12. Điện phân NaCl nóng chảy.

Ta đã biết Cl^- chỉ có thể bị oxi hóa bởi tác nhân oxi hóa của cặp oxi hóa-khử có π^o lớn hơn 1,36 V. Với vai trò là một tác nhân oxi hóa, anôt cũng phải có một điện thế lớn hơn 1,36 V.

Đối với Na ta có: $Na^+ + e \rightarrow Na$; $\pi^o = -2,70$ V.

Một cách tương tự, với vai trò là một tác nhân khử, catôt cũng phải có một điện thế âm hơn −2,70 V.

Kết quả là điện áp của nguồn điện ngoài đặt tại hai điện cực của bình điện phân phải lớn hơn s.đ.đ của pin tạo bởi Na và Cl_2: E = 1,36 − (−2,70) = 4,06 V.

3.4. ĐIỆN PHÂN DUNG DỊCH NACl

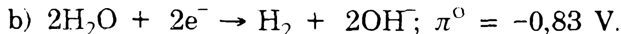
• Trong dung dịch nước, ngoài các ion Na^+, Cl^- còn có sự tham gia của H_2O vào phản ứng oxi hóa khử.

• Ta giả thiết, điện cực sử dụng là Pt nhẵn và quá thế đối với O_2 bằng 0,6 V, quá thế đối với H_2 bằng 0,1 V, quá thế đối với Na và Cl_2 không đáng kể.

• Đối với phản ứng khử ở **catôt** ta có 2 khả năng:



a) $Na^+ + e^- \rightarrow Na$; $\pi^o = -2,70$ V.



b) $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$; $\pi^o = -0,83$ V.

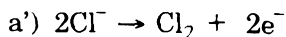
Đối với phản ứng (b), ở điều kiện chuẩn: $[OH^-] = 1$ M thì $\pi^o = -0,83$ V. Tuy nhiên, dung dịch điện phân là dung dịch trung hòa: $[OH^-] = 10^{-7}$ M nên ta phải áp dụng công thức Nernst để tính thế điện cực.

$$\pi = \pi^o - \left(\frac{0,0592}{2}\right) \lg [OH^-]^2 = -0,83 - \left(\frac{0,0592}{2}\right) \lg 10^{-14} = \mathbf{-0,42V}$$

Khi chú ý đến quá thế ta có $\pi'_c = \pi_c - \eta_c = -0,42 - 0,10 = \mathbf{-0,52V}$

Ta thấy, ở catôt nửa phản ứng H_2O/H_2 có điện thế kém âm hơn nửa phản ứng Na^+/Na (−2,70 V). Do đó H_2O dễ bị khử hơn và ở anôt ta sẽ **thu được H_2**.

• Đối với phản ứng oxi hóa ở **anôt** ta cũng có 2 khả năng:



a') $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$



b') $H_2O \rightarrow 1/2\ O_2 + 2H^+ + 2e^-$

Ứng với phản ứng ngược lại của b', ở điều kiện chuan $[H^+] = 1M$ thì $\pi^o = 1,23$ V, nhưng dung dịch nước là trung hòa $[H^+] = 10^{-7}M$ nên ta có:

$$\pi = 1,23 + \left(\frac{0,0592}{2}\right) \lg 10^{-14} = +0,82 \text{ V}$$

Khi chú ý đến quá thế ta có:

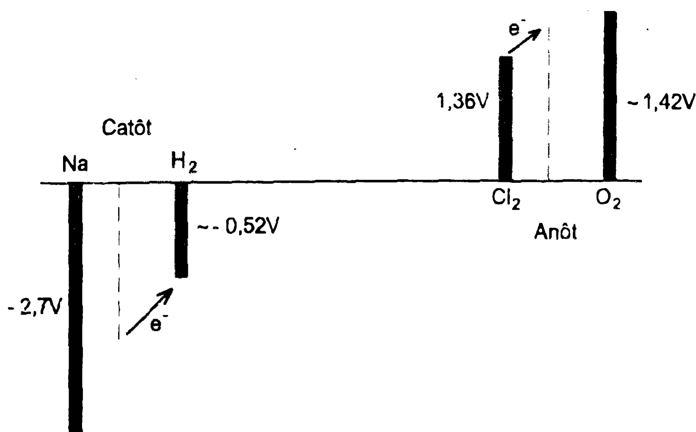
$$\pi' = \pi_a + \eta_a = 0,82 + 0,60 = \mathbf{1,42\ V}$$

So sánh hai cặp O_2/H_2O và Cl/Cl' (π^o = **1,36 V**) ta thấy cặp oxi hóa-khử Cl/Cl' có điện thế thấp hơn (kém dương hơn) nên dễ bị oxi hóa hơn.

Như vậy, ở anôt ta **thu được Cl_2**

• Tóm lại, khi điện phân dung dịch NaCl ta thu được khí Cl_2 thoát ra ở anôt và khí H_2 thoát ra ở catôt.

Các ion Na^+ và OH^- còn lại trong dung dịch tạo thành sút. Đó là phương pháp sản xuất sút và clo bằng điện phân.



Hình IX.13. Điện phân dung dịch NaCl Tương quan giữa các thế khử điện tích ion tại catôt và anôt.

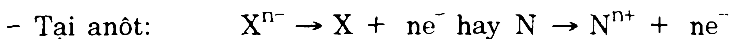
3.5. ĐỊNH LUẬT FARADAY

• Ta đã biết: điện tích của điện tử $e_o = 1{,}602.10^{-19}$ C (điện tích âm). Như vậy một mol điện tử có điện tích:

$$Ne_o = 6{,}022.10^{23}.1{,}602.10^{-19} = 96485 \text{ C}.$$

Hằng số F = 96485 C/mol gọi là hằng số Faraday.

Trong quá trình điện phân, xảy ra các phản ứng:



– Tại anôt: $X^{n-} \rightarrow X + ne^-$ hay $N \rightarrow N^{n+} + ne^-$



– Tại catôt: $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$.

Như vậy, ứng với một mol nguyên tử M được giải phóng có điện tích nF hay ứng với x mol nguyên tử M có điện tích bằng xnF chuyển vận trong dây dẫn.

Mặt khác, điện tích này có thể được tính theo hệ thức: q = It trong đó I là cường độ dòng điện và t là thời gian.

Từ đó ta có: xnF = It hay $x(mol) = \dfrac{It}{nF}$

Nếu gọi m là khối lượng của M tính ra gam và A là khối lượng mol của M ta có: $x(mol) = \dfrac{m(g)}{A\,(g/mol)}$

Từ đó ta có:

$$\boxed{m = \frac{AIt}{nF}}$$

Đó là nội dung **định luật Faraday**

Ứng dụng. Tính khối lượng bạc thu được khi điện phân dung dịch $AgNO_3$ trong 15 phút với dòng điện I = 2A (Ag = 108)

• $m = \dfrac{108 \times 2 \times 15 \times 60}{1 \times 96485} = \mathbf{2{,}01\ g}$

3.6. ỨNG DỤNG CỦA ĐIỆN PHÂN

Hiện tượng điện phân có nhiều ứng dụng trong thực tế.

3.6.1. Sản xuất hóa chất

– Sản xuất sút, clo: điện phân dung dịch NaCl (đã nói ở trên)

– Sản xuất oxi, hiđro: điện phân nước, có thêm H_2SO_4

– Sản xuất nhôm: điện phân Al_2O_2 nóng chảy, cho thêm Na_3AlF_6 (cryolit) để hạ nhiệt độ nóng chảy của Al_2O_3 (từ 2000°C xuống ~ 1000°C).

– Sản xuất magiê: điện phân $MgCl_2$ nóng chảy (~ 700°C).

– Sản xuất natri: điện phân NaCl nóng chảy (đã nói ở trên).

3.6.2. Tinh chế kim loại

• Đồng thường được tinh chế bằng phương pháp điện phân. Đồng thô được sử dụng làm anôt, catôt là một thanh đồng tinh khiết. Dung dịch $CuSO_4$ được sử dụng làm dung dịch điện phân.

Ở catôt, đồng (thô) bị oxi hóa: $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$, tan dần và các ion Cu^{2+} chuyển về catôt, bị khử ($Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$) thành đồng nguyên chất.

2.6.3. Đúc các đồ vật bằng kim loại

Cũng tương tự như trường hợp tinh chế kim loại, nguyên liệu kim loại được sử dụng làm anôt, nhúng trong dung dịch muối của nó.

Trong quá trình điện phân, nguyên liệu kim loại tan dần và bị khử thành lớp kim loại bám trên khuôn đúc ở catôt.

2.6.4. Mạ điện

Nguyên tắc mạ điện cũng giống như quá trình đúc kim loại. Người ta thường mạ crom, mạ niken, mạ bạc, trên các đồ vật kim loại để chống rỉ cũng như để tăng vẻ bóng đẹp của kim loại.

2.6.5. Tách và phân tích định tính, định lượng hỗn hợp các kim loại

Phương pháp phân tích dựa trên sự khác nhau về thế khử điện tích của các kim loại trong hỗn hợp.

4. HIỆN TƯỢNG ĂN MÒN

4.1. ĂN MÒN KIM LOẠI

Quá trình phá hủy kim loại do tác dụng của môi trường xung quanh được gọi là sự ăn mòn kim loại. Có thể phân biệt hai quá trình ăn mòn: ăn mòn hóa học và ăn mòn điện hóa.

4.2. ĂN MÒN HÓA HỌC

Quá trình ăn mòn hóa học là quá trình tương tác trực tiếp giữa kim loại và các tác nhân hóa học trong môi trường, ví dụ sự oxi hóa sắt, thép trong không khí ẩm có chứa O_2, CO_2, sự hòa tan các kim loại trong các môi trường axit, bazơ, sự phá hủy kim loại trong không khí chứa Cl_2, SO_3, v.v.

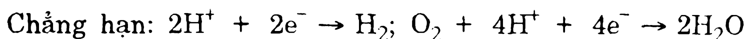
4.3. ĂN MÒN ĐIỆN HÓA

Quá trình hòa tan kim loại liên quan đến sự xuất hiện các dòng điện vi mô, đến các quá trình anôt và catôt gọi là hiện tượng ăn mòn điện hóa.

Kim loại luôn luôn chứa các tạp chất. Kim loại và các tạp chất trong kim loại cũng như trong môi trường tạo thành các cặp điện cực với thế điện cực khác nhau. Trong không khí ẩm, nước cùng các chất hòa tan tạo thành một dung dịch điện li. Từ đó, các điện cực và dung dịch điện phân tạo thành các pin vi mô. Các pin vi mô cũng có cơ chế hoạt động giống như cơ chế hoạt động của các pin vi mô mà chúng ta đã xét.

Trong các quá trình anôt, kim loại bị oxi hóa trở thành các ion dương : $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$

Trong các quá trình catôt, các tác nhân oxi hóa nhận các điện tử này tạo nên phản ứng khử:



Chẳng hạn: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$; $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

Kết quả là các kim loại bị hòa tan, bị ăn mòn.

4.4. TỐC ĐỘ ĂN MÒN

Tốc độ ăn mòn phụ thuộc vào các yếu tố sau đây:

- nhiệt độ
- thành phần dung dịch, đặc biệt là hàm lượng oxi hòa tan
- hiệu thế ở các điện cực
- quá thế ở các điện cực

Trong phương pháp chống ăn mòn người ta cố gắng hạn chế cường độ dòng ăn mòn để giảm tốc độ ăn mòn.

4.5. PHƯƠNG PHÁP CHỐNG ĂN MÒN

Có nhiều phương pháp chống ăn mòn

4.5.1. Cách li kim loại với môi trường ngoài, bằng cách phủ lên bề mặt kim loại một lớp sơn, lớp dầu mỡ, lớp chất dẻo, lớp men, lớp mạ (crom, niken, thiếc, vàng...)

4.5.2. Sử dụng chất ức chế ăn mòn

Đó là một hợp chất mà khi cho một lượng rất nhỏ (~ 1g) vào dung dịch sẽ bị hấp phụ trên bề mặt kim loại tạo nên một lớp phim mỏng có tác dụng làm tăng quá thế ở anôt và catôt và từ đó cản trở dòng điện ăn mòn.

Các chất ức chế ăn mòn thường là các hợp chất hữu cơ có chứa các nguyên tố thuộc các nhóm 5 và 6, đặc biệt là các hợp chất amin. (Các dầu mỡ thường cho thêm một lượng nhỏ amin).

4.5.3. Phương pháp thu động hóa hay phương pháp anôt

Một số kim loại, khi bị oxi hóa sẽ hình thành một lớp oxit mỏng, chắc và mịn rất ít hoạt động hóa học có khả năng bảo vệ được kim loại. Đó là trường hợp Cr, Al, Si, Ti.

Người ta lợi dụng đặc điểm này, dùng phương pháp điện hóa, oxi hóa bề mặt các kim loại nói trên để bảo vệ kim loại. Vì sự oxi hóa xảy ra trên anôt nên phương pháp bảo vệ kim loại này được gọi là phương pháp anôt hay phương pháp thụ động hóa.

4.5.4. Phương pháp catôt

Nếu người ta nối sắt với kẽm chẳng hạn bằng một dây dẫn thì hiện tượng ăn mòn sắt sẽ được hạn chế vì đối với cặp kim loại Fe – Zn thì sắt giữ vai trò của một catôt

$$(\pi^{o}_{Fe} = -0{,}44V;\ \pi^{o}_{Zn} = -0{,}76V),$$

trong khi đó Zn giữ vai trò của một anôt, bị oxi hóa theo phản ứng $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$. Ngược lại phản ứng $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ sẽ không xảy ra.

Kẽm được coi là kim loại "hi sinh" bị oxi hóa thay cho sắt (kẽm sử dụng thường là kẽm phế thải). Phương pháp bảo vệ này vì vậy được gọi là phương pháp catôt.

Phương pháp này thường được sử dụng để hạn chế hiện tượng rỉ đối với các công trình bằng sắt thép cố định (cầu, cột điện, cột đèn v.v.).

BÀI TẬP

1. Xét phản ứng oxi hóa–khử: $Cu(r) + 2Ag^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2Ag(r)$.

   a) Hãy viết các nửa phản ứng và cho biết phản ứng nào là phản ứng oxi hóa, phản ứng nào là phản ứng khử.

   b) Nếu sử dụng phản ứng này chế tạo một pin điện thì phản ứng nào xảy ra ở anôt, phản ứng nào xảy ra ở catôt, điện cực nào là điện cực +.

   c) Hãy cho biết chiều dòng điện (quy ước) và chiều chuyển vận của điện tử trên dây dẫn ngoài.

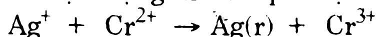
   d) Viết kí hiệu quy ước của pin

   e) Tính suất điện động E^o của pin

   f) Tính biến thiên entanpi tự do ΔG^o của phản ứng

(Cho biết thế điện cực chuẩn: $\pi^O(Ag^+/Ag) = +0,80$ V, $\pi^O(Cu^{2+}/Cu) = +0,34$ V.

2. Tính suất điện động E của pin tạo bởi phản ứng:

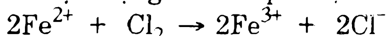


$$Ag^+ + Cr^{2+} \rightarrow Ag(r) + Cr^{3+}$$

Cho biết thế điện cực chuẩn:

$$\pi^O(Ag^+/Ag) = +0,80V,\ \pi^O(Cr^{3+}/Cr^{2+}) = -0,41\ V$$

3. Tính suất điện động E của pin tạo bởi phản ứng:

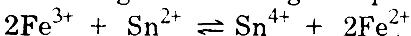


$$2Fe^{2+} + Cl_2 \rightarrow 2Fe^{3+} + 2Cl^-$$

Cho biết $\pi^O(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77$ V; $\pi^O(Cl_2/2Cl^-) = +1,36$ V

4. Tính suất điện động của pin Daniell khi $[Zn^{2+}] = 0,1$ M, và $[Cu^{2+}] = 1$ M, biết rằng $E^O = 1,10$ V.

5. Tính hằng số cân bằng của phản ứng:



$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$$

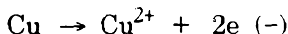
Cho biết $\pi^O(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +0,77$ V; $\pi^O(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = +0,15$ V

6. Đã biết ứng với nửa phản ứng: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$, $\pi^O = -0,83$ V ứng với nửa phản ứng: $O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow H_2O$, $\pi^O = +1,23V$

Hãy tính các thế điện cực đó khi pH = 7 (dung dịch nước).

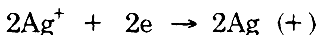
ĐÁP SỐ

1. Phản ứng oxi hóa xảy ra ở anôt:



$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e\ (-)$$

Phản ứng khử xảy ra ở catôt:



$$2Ag^+ + 2e \rightarrow 2Ag\ (+)$$

Chiều quy ước: Ag → Cu, chiều điện tử Cu → Ag

e) $E^O = 0,46$ V   f) $\Delta G^O = -88,8$ kJ

2. $E^O = 1,21$ V

3. $E^O = 0,59$ V

4. $E^O = 1,13$ V

5. $E^O = 10^{21}$

6. $E^O = \pi = -0,42$ V; $\pi = +0,82$ V

PHỤ LỤC

CÁC DỮ LIỆU NHIỆT ĐỘNG HỌC CỦA MỘT SỐ CHẤT Ở TRẠNG THÁI CHUẨN TẠI 298,15 K

Chất	ΔH^o_f [kJ/mol]	S^o [J/Kmol]	ΔG^o [kJ/mol]	C^o_p [J/Kmol]
Ag(r)	0,0	42,7	0,0	25,5
AgBr(r)	-100,4	107,1	-96,9	52,4
AgCl(r)	-127,1	96,2	-109,8	50,8
$AgNO_3$(r)	-124,5	141,0	-33,6	93,1
Al(r)	0,0	28,3	0,0	24,3
Al_2O_3(r)	-1676,0	50,9	-1583,0	79,0
B(r)	0,0	5,8	0,0	12,0
B_2H_6(k)	31,4	233,0	82,3	56,4
B_2O_3(r)	-1273,0	54,0	-1194,0	62,3
BN(r)	-251,0	14,8	-225,0	12,4
Ba(r)	0,0	62,8	0,0	—
$BaCl_2$(r)	-859,0	124,0	-811,0	63,5
BaO(r)	-554,0	70,4	-526,0	45,3
Be(r)	0,0	9,5	0,0	17,8
BeO(r)	-610,0	14,1	-580,0	25,4
Br(l)	0,0	152,0	0,0	—
Br(k)	30,9	245,3	3,08	36,0
C(graphit)	0,0	5,7	0,0	8,6
C(k)	716,7	158,0	671,3	20,8
CO(k)	-110,4	197,9	-137,1	29,1
CO_2(k)	-393,5	213,6	-384,4	37,1
CS_2(l)	89,6	152,0	65,0	77,0
Ca(r)	0,0	41,4	0,0	26,3
CaF_2(r)	-1220,0	68,9	-1168,0	67,0
$CaCl_2$(r)	-796,0	104,6	-748,0	72,8
CaO(r)	-635,0	39,7	-604,0	43,1
$Ca(OH)_2$(r)	-986,0	83,4	-898,0	87,5
CaC_2(r)	-59,0	70,7	-64,3	62,4
$CaCO_3$(r)	-1205,0	91,7	-1127,0	81,9
Cl_2(k)	0,0	223,0	0,0	33,9
Co(r)	0,0	30,0	0,0	24,6

Chất	ΔH_f [kJ/mol]	S^o [J/Kmol]	ΔG^o_f [kJ/mol]	C^o_p [J/Kmol]
CoO(r)	-239,0	← 53,0	-215,0	52,7
Cr(r)	0,0	↓ 23,6	0,0	23,2
Cr_2O_3(r)	-1140,0	81,2	-1060,0	104,5
Cu(r)	0,0	33,1	0,0	24,5
Cu_2O(r)	-171,0	92,4	-141,0	69,9
CuO(r)	-156,0	42,6	-128,0	44,4
CuS(r)	-52,3	66,5	-52,8	47,7
$CuSO_4$(r)	-770,0	113,0	-672,0	101,0
$CuSO_4.5H_2O$(r)	-2280,0	305,0	-1880,0	281,0
F_2(k)	0,0	203,0	0,0	31,5
Fe(r)	0,0	27,3	0,0	25,2
Fe_2O_3(r)	-824,0	87,4	-742,0	105,0
Fe_3O_4(r)	-1119,0	146,0	-1016,0	152,0
FeS(r)	-100,0	60,3	-105,0	54,6
Ge(r)	0,0	31,3	0,0	23,3
H_2(k)	0,0	130,6	0,0	28,8
H(k)	218,0	114,6	203,3	20,8
HBr(k)	-36,2	198,6	-53,3	22,1
HCl(k)	-92,3	186,8	-95,3	29,1
HF(k)	-271,1	173,7	-273,2	28,5
HI(k)	26,5	206,4	1,87	29,2
HCN(k)	134,7	202,0	124,2	35,9
HNO_3(l)	-173,2	156,0	-80,0	110,0
H_2O(l)	-285,8	69,5	-237,0	75,3
H_2O(k)	-241,8	188,7	-228,6	33,6
H_2O_2(l)	-187,6	109,5	-120,2	—
H_2S(k)	-20,6	206,0	-33,6	24,0
Hg(l)	0,0	75,9	0,0	27,3
Hg(k)	60,8	174,8	31,9	20,8
HgCl(r)	-132,6	96,2	-105,4	50,9
I_2(r)	0,0	117,0	0,0	55,0
I_2(k)	62,4	261,0	19,5	36,9
K(r)	0,0	64,6	0,0	29,2
K(k)	89,2	160,0	60,8	20,8
KCl(r)	-436,7	82,5	-409,0	51,5
KI(r)	-328,0	106,4	-323,0	52,0
Li(r)	0,0	29,3	0,0	23,6

Chất	ΔH_f [kJ/mol]	S^o [J/Kmol]	ΔG^o_f [kJ/mol]	C^o_p [J/Kmol]
Li F(r)	-615,0	35,6	-586,0	44,7
Li Cl(r)	-408,0	59,3	-384,0	50,2
Li H(r)	-90,0	20,1	-67,8	—
Mg(r)	0,0	32,7	0,0	23,9
$MgCl_2$(r)	-641,4	89,5	-592,0	71,3
$MgSO_4$(r)	-1285,0	91,6	-1171,0	98,0
Mn(r)	0,0	32,0	0,0	26,3
MnO_2(r)	-520,0	53,1	-465,0	54,0
N_2(k)	0,0	191,5	0,0	29,1
N(k)	472,7	153,2	455,6	20,8
NH_3(k)	-45,9	192,5	-16,3	35,7
NH_4Cl(r)	-315,0	94,6	-203,0	84,1
N_2O(k)	82,1	220,0	104,0	38,6
NO(k)	90,8	211,0	87,0	29,9
NO_2(k)	33,0	240,5	51,1	37,9
N_2O_5(k)	11,3	346,0	118,0	—
Na(r)	0,0	51,2	0,0	28,4
Na(k)	106,7	153,6	76,2	29,8
Na_2(k)	142,0	230,0	104,0	—
NaCl(r)	-411,0	72,1	-384,0	49,7
NaBr(r)	-361,0	86,8	-349,0	52,3
NaOH(r)	-427,0	64,4	-381,0	80,3
$NaNO_3$(r)	-467,0	116,0	-366,0	93,1
Na_2CO_3(r)	-1130,0	136,0	-1050,0	110,5
Na_2SO_4(r)	-1380,0	149,5	-1262,0	128,0
$Na_2SO_4.10H_2O$(r)	-4320,0	593,0	-3640,0	587,0
Ni(r)	0,0	29,9	0,0	25,8
NiO(r)	-241,0	38,1	-213,0	44,1
NiS(r)	-94,1	52,9	-91,4	46,9
O_2(k)	0,0	205,0	0,0	29,4
O(k)	249,2	161,0	231,8	20,8
F (trắng, r)	17,4	41,1	11,9	23,2
P (đỏ, r)	0,0	22,8	0,0	—
P(k)	334,0	163,0	292,0	20,8
PCl_3(k)	-271,0	312,0	-257,0	88,2
PCl_5(k)	-350,0	364,0	-285,0	148,0

Chất	ΔH_f [kJ/mol]	S^o [J/Kmol]	ΔG^o_f [kJ/mol]	C^o_p [J/Kmol]
PH_3(k)	22,8	210,0	25,4	46,8
P_2O_5(r)	-1475,0	114,0	-1343,0	123,4
Pb(r)	0,0	65,1	0,0	26,8
PbO(đỏ, r)	-219,0	66,5	-189,0	54,2
PbO(vàng, r)	-217,3	68,7	-187,8	46,2
PbS(r)	-100,0	91,2	-98,7	49,5
Pu(r)	0,0	55,2	0,0	—
PuO_2(r)	-1060,0	68,4	-1003,0	69,8
S (trực thoi)	0,0	31,9	0,0	22,6
S (k)	279,0	167,7	237,0	20,8
SF_6(k)	-1220,0	293,0	-1116,0	—
SO_2(k)	-296,8	249,0	-300,0	31,8
SO_3(k)	-395,7	256,0	-370,0	50,6
Si(r)	0,0	18,8	0,0	19,9
Si(k)	456,0	168,0	412,0	20,8
SiC (r)	-73,2	16,6	70,8	26,3
$SiCl_4$(k)	-663,0	331,0	-623,0	112,0
$SiO_2(\alpha)$	-911,0	41,5	-857,0	44,4
Sn (trắng)	0,0	51,4	0,0	26,3
Sn (xám)	2,0	44,1	4,1	—
$SnCl_4$(k)	-529,0	259,0	-458,0	98,4
SnO(r)	-286,0	56,5	-257,0	44,4
Ti(r)	0,0	30,6	0,0	25,0
TiO_2 (rutil)	-940,0	50,3	-890,0	55,0
U (r)	0,0	50,3	0,0	27,8
UF_4(r)	-1900,0	151,7	-1810,0	116,0
UF_6(k)	-2140,0	378,0	-2060,0	129,0
UO_2(r)	-1080,0	77,8	-1040,0	63,7
U_3O_8(r)	-3570,0	282,0	-3265,0	237,0
Zn(r)	0,0	41,6	0,0	25,1
ZnO(r)	-348,0	43,6	-318,0	40,3
ZnS (sáu ph)	-206,0	57,7	-201,0	55,7

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. *Walter J. Moore.* **Basic Physical Chemistry.**
   New Dehli, 1989.
2. *P.W. Atkins.* **Chimie physique 1.**
   Paris, 1982.
3. *Claude Duboc – Chabanon.* **Chimie DEUG.**
   Paris, 1987.
4. *R. Didier, P. Grecias.* **Chimie Sup. PCSI.**
   Paris, 1996.
5. *H. -H. Mobius.* **Chemische Thermodynamik**
   Leipzig, 1973.
6. *K. -H. Naser.* **Physikalische Chemie fur Techniker und Jngenieure.**
   Leipzig, 1967.

Chịu trách nhiệm xuất bản
Giám đốc: NGUYỄN VĂN THỎA
Tổng biên tập: NGUYỄN THIỆN GIÁP

Người nhận xét: PGS. TSKH. NGUYỄN VĂN XUYẾN
PGS. TS. VŨ NGỌC BAN

Biên tập tái bản: ĐÀO ĐÌNH THỨC

Trình bày bìa: QUỐC THẮNG

HOÁ HỌC ĐẠI CƯƠNG . TẬP II – TỪ LÝ THUYẾT ĐẾN ỨNG DỤNG
Mã số: 01.43.ĐH2002
In 1000 cuốn, tại Nhà in Đại học Quốc gia Hà Nội
Số xuất bản: 129/17 /CXB. Số trích ngang 117KH/XB
In xong và nộp lưu chiểu quý II năm 2002.